

DÉVELOPPEMENT DE RÉACTEURS MICROSTRUCTURÉS POUR LA CONVERSION DU PROPANE EN PRODUITS VALORISÉS

THÈSE N° 2384 (2001)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

Olivier WOLFRATH

Ingénieur chimiste diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Neuchâtel (NE)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Renken, directeur de thèse
Dr L. Kiwi-Minsker, rapporteur
Dr W. Levering, rapporteur
Dr C. Mirodatos, rapporteur
Prof. Ph. Renaud, rapporteur

Lausanne, EPFL
2001

A mes parents

A Frédérique

Ce travail s'est déroulé du 1^{er} juin 1997 au 30 avril 2001 sous la direction du Prof. Albert Renken. Je tiens à le remercier sincèrement pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour m'avoir laissé diriger mes recherches dans les directions qui me tenaient à cœur.

J'aimerais remercier tout particulièrement le Dr Liouba Kiwi-Minsker pour sa participation active à ce travail, pour sa rigueur et surtout pour sa sympathie.

Ma gratitude s'adresse également au Dr Igor Yuranov qui a fourni la plupart des catalyseurs utilisés et à Claude Passaplan qui a eu l'audace d'effectuer son travail de diplôme dans le domaine hypersensible des membranes !

A vous tous qui avez été collègues et amis, je vous suis reconnaissant. Sacré Ralf, un pur malt dans le gosier vaut mieux que du sodium liquide dans l'air, non ? Ah, Edi, non, pas de politique, je t'en supplie, car rien ne vaut mieux qu'une randonnée à ski de ton cru. Hey, Du, Volker, t'as raison, continue d'apprendre le français dans les montagnes suisses. Merci à toi Bastien, le remake des gendarmes à New York version Los Angeles était parfait. Tomax, gas, gas, 1300 ccm sind genug. Et merci encore à Benoît (vive la Kammerzell), Peter, André, Dimitri, Pierre, Myriam, Olivier (Dr mp3), Nicolas, Fabio, Eric et tous les autres.

Merci également au staff technique, PAP, Bobo, Gérald Magnin, Gérard Ferini & Co., en particulier aux acteurs de l'atelier qui ont toujours veillé à ce que fonctionnent parfaitement...mes motos !

Je remercie également ma famille et mon entourage pour les distractions indispensables apportées en dehors des heures de travail rigoureuses.

Et finalement un immense merci à Frédérique qui a vécu cette thèse « de l'intérieur » en m'accompagnant dans les creux et les sommets de la vague.

Table des matières

Abstract	1
Résumé	3
1. Introduction générale	5

PARTIE I :

DÉVELOPPEMENT D'UN RÉACTEUR MEMBRANAIRE À LIT MICROSTRUCTURÉ POUR LA DÉSHYDROGÉNATION NON-OXYDANTE DU PROPANE

2. Introduction	11
2.1 Déshydrogénation du propane	12
2.1.1 Systèmes catalytiques	14
2.1.2 Conditions réactionnelles	18
2.1.3 Désactivation et régénération	19
2.1.4 Procédés industriels existants	22
2.2 Motivations de l'étude	24
2.2.1 Définition du problème	24
2.2.2 Concept du réacteur	26
2.3 Réacteurs membranaires	29
2.4 Catalyseurs structurés	32
2.5 Références bibliographiques	36

3. Appareillages et méthodes	41
3.1 Alimentation	41
3.2 Réacteurs	43
3.2.1 Réacteurs tubulaires conventionnels.....	43
3.2.2 Réacteurs membranaires	45
3.3 Analyse.....	48
3.3.1 Produits de réaction.....	48
3.4 Automatisation	50
3.4.1 Interface informatique.....	50
3.5 Référence bibliographique	53
 4. Développement et caractérisation des catalyseurs	 55
4.1 Préparation et caractérisation des catalyseurs.....	55
4.2 Mesures préalables	57
4.2.1 Limitation de la conversion par l'équilibre.....	57
4.2.2 Calcul des conversions et sélectivités	58
4.2.3 Déshydrogénation sur Pt/Al ₂ O ₃ en poudre.....	59
4.2.4 Déshydrogénation sur Pt-Sn/Al ₂ O ₃ en poudre	61
4.2.5 Etude quantitative du coke.....	63
4.3 Références bibliographiques	65
 5. Déshydrogénation sur fibres catalytiques	 67
5.1 Déshydrogénation sur Pt-Sn/AGF	67
5.1.1 Etude préalable sur catalyseur enroulé	67
5.1.2 Catalyseur composé de brins parallèles	69
5.1.3 Déshydrogénation de longue durée.....	71
5.2 Résumé des activités et sélectivités	72
5.3 Etude cinétique	73
5.3.1 Modèle cinétique.....	73
5.3.2 Limitation par transfert de matière	75
5.3.3 Conversion à l'équilibre.....	76
5.3.4 Mesure de k_r	77
5.3.5 Calcul de l'énergie d'activation	78

5.4	Hydrodynamique et distribution des temps de séjour	80
5.4.1	Distribution des temps de séjour.....	81
5.4.2	Pertes de charge	83
5.5	Les avantages du garnissage ASF	85
5.6	Références bibliographiques	85
6.	Régénération du catalyseur.....	87
6.1	Régénération des catalyseurs sur poudre.....	87
6.1.1	Récupération de l'activité du catalyseur neuf.....	87
6.1.2	Température du lit lors de la régénération	90
6.2	Régénération des catalyseurs ASF.....	91
6.2.1	Cycles de déshydrogénations-régénérations	91
6.2.2	Abaissement de la fraction molaire de propane.....	93
6.2.3	Augmentation de la durée de régénération	93
6.2.4	Pré-réduction du catalyseur.....	94
6.2.5	Réduction de la durée de déshydrogénation	95
6.2.6	Régénération douce.....	97
6.3	Références bibliographiques	99
7.	Réacteurs membranaires et opérations périodiques.....	101
7.1	Bilans énergétiques.....	101
7.2	Perméabilité de la membrane	105
7.2.1	Cinétique de transport.....	106
7.2.2	Modélisation dans un tube membranaire	107
7.2.3	Essais de perméabilité.....	110
7.3	Modélisation d'un réacteur membranaire	111
7.4	Déshydrogénation dans les réacteurs membranaires	115
7.4.1	Activité catalytique de la membrane.....	115
7.4.2	Déshydrogénation avec dilution du perméat.....	116
7.4.3	Déshydrogénation avec oxydation du perméat	119
7.4.4	Perméabilité membranaire après déshydrogénation	120
7.4.5	Etude quantitative du coke déposé dans le réacteur membranaire	120
7.4.6	Déshydrogénation dans le réacteur monotubulaire.....	121

7.5	Effet thermique de l'oxydation du perméat	125
7.6	Opérations périodiques	128
7.6.1	Déshydrogénation dans la zone extérieure	129
7.6.2	Opérations périodiques	130
7.7	Références bibliographiques	132
8.	Conclusions	135

PARTIE II :

APPLICATION DE MICROÉCHANGEURS DE CHALEUR À L'OXYDATION DIRECTE DU PROPÈNE EN OXYDE DE PROPYLÈNE

9.	Introduction	141
9.1	Motivations de l'étude	141
9.2	Objectifs de l'étude	143
9.3	Les microsystèmes dans les procédés chimiques	144
9.3.1	Les microréacteurs	145
9.3.2	Les microéchangeurs de chaleur	147
9.3.3	L'hydrodynamique dans les microcanaux	148
9.3.4	Conclusions	149
9.4	Oxydation du propène en oxyde de propylène	150
9.4.1	Introduction	150
9.4.2	Etude du mécanisme réactionnel	152
9.4.3	Procédés de fabrication en phase gazeuse sans catalyseur	154
9.4.4	Notion d'explosibilité	156
9.5	Références bibliographiques	158
10.	Appareillages	163
10.1	Les microéchangeurs de chaleur	163
10.2	Intégration des microéchangeurs de chaleur	165
10.3	L'alimentation en propène sous pression	167

10.4	La régulation de pression.....	168
10.5	L'analyse.....	169
10.6	Références bibliographiques	171
11.	Développement du réacteur	173
11.1	Caractérisation du réacteur tubulaire.....	173
11.2	Transfert de chaleur dans un tube.....	174
11.3	Profil de température avec propène sous pression.....	176
11.4	Références bibliographiques	177
12.	Oxydation partielle du propène.....	179
12.1	Procédure expérimentale	179
12.2	Oxydation sans microéchangeurs de chaleur	180
12.2.1	Reproductibilité des sélectivités	181
12.2.2	Etude systématique des conditions de travail	182
12.3	Oxydation avec microéchangeurs de chaleur.....	184
12.4	Références bibliographiques	185
13.	Conclusions	187
14.	Annexes	189
14.1	Déshydrogénation du propane	189
14.1.1	Matériaux, produits et gaz utilisés	189
14.1.2	Caractéristiques techniques des appareils et software	190
14.1.3	Calibrages GC.....	191
14.1.4	Programme LabView®	194
14.2	Oxydation partielle du propène	197
14.2.1	Matériaux, produits et gaz utilisés	197
14.2.2	Caractéristiques techniques des appareils.....	198
	Liste des symboles.....	199

Abstract

Industry requires continuously new chemical processes to convert raw materials to valuable products limiting the formation of by-products. Since a few years, an increasing interest has been given to the intensification of chemical processes. This represents a new approach in chemical reaction engineering and calls for a new type of chemical reactors: the microstructured reactors.

They are characterized by miniature structures whose components have a sub-millimeter size. The flow channels, for example, have a diameter from ten to several hundred microns. The distinctive feature of these structures is a very large surface/volume ratio, namely between 10'000 and 50'000 m²/m³. In these conditions, heat transfer coefficient is very high, up to 25 kW· m⁻²· K⁻¹. It is accepted that the residence time distribution in a reactor strongly influences the product selectivity and yield. In these thin channels, the RTD is particularly narrow due to a short radial diffusion time (ms), allowing a precise control of the residence time.

Another advantage of these microstructures is an increase of the inherent safety due to a small amount of the compounds used. However, fabrication of microreactors, especially the introduction of active catalyst in microchannels remains a difficult operation. And integration of microsystems in conventional chemical processes is still a challenge.

The aim of this work is first to develop a novel membrane reactor based on a new microstructured catalytic packing in the filamentous form and to apply it to the non-oxydative dehydrogenation of propane. A second objective is to develop a reactor with micro heat exchangers allowing an optimized control of homogeneous reactions. This reactor was tested with the partial oxidation of propene to propylene oxide.

The microstructured catalyst above is made of thin and long catalytic filaments placed in parallel with a tubular reactor. This new kind of catalyst is based on silica fibres covered by a γ -alumina layer. The position in parallel of these filaments of 7 μ m diameter forces the gases to flow in the fibres direction between the filaments. The hydraulic diameter is about 70 μ m. Due to this laminar and regular flow, the pressure drop in the bed was divided by 5 compared to a conventional bed (100-160 μ m spheres) and the residence time distribution was particularly narrower. Such novel packing brings new opportunities

to the heterogeneous catalysis domain because it can be used for many other reactions improving highly the hydrodynamics and keeping an excellent contact with the reactants.

The microstructured catalyst was installed in two concentric zones of a tubular reactor separated by a palladium-silver membrane permeable to hydrogen. This product was removed from the gas phase to shift the thermodynamic equilibrium, enhancing the propane conversion from 22% up to 30%. Another significant advantage in this reactor is the increase of propene selectivity up to 97% in comparison to conventional industrial processes reaching 80-90%. This difference is due to the diminution of hydrogenolysis and hydroisomerization reactions.

The dehydrogenation is known to be endothermic. Oxidation of the hydrogen passing through the membrane produced heat for this reaction along the catalytic zone. Moreover, a periodic regeneration by air allowed recovering the activity of the catalyst deactivated by coke formed during dehydrogenation. Periodic reaction operations allowed producing continuously propene with a high selectivity, and regenerating simultaneously the catalyst.

The second microstructured reactor was developed integrating two micro heat exchangers at the inlet and outlet of a macroscopic tube. The aim is to heat up very fast the gas and to cool it down as well. Without these exchangers, heating and cooling duration corresponded each to about 20% of the total residence time. The use of the microstructures allowed diminishing significantly these durations (4-5% each).

Applied to partial oxidation of propene, this reactor reached a more precise control of reaction temperature and duration. The propylene oxide (PO) selectivity was not increased with this system but, due to the microstructures, it was possible to work at higher temperatures where the reaction becomes very fast, without reaching an oxygen conversion of 100%. Indeed, it is essential to avoid this situation where oligomers and coke form dividing by 2 the PO selectivity.

So another new kind of reactor was developed suitable for any fast exothermic reaction whose progression has to be limited because of potential consecutive reactions reducing, for example, the selectivity of an intermediate desired compound.

Résumé

L'industrie fait constamment appel à de nouveaux procédés chimiques dans le but de valoriser les matières premières en limitant la formation de sous-produits. Un intérêt grandissant est porté depuis quelques années à l'intensification des procédés chimiques. Ceci constitue une nouvelle approche du développement de procédés et fait appel à un nouveau genre de réacteurs chimiques : les réacteurs microstructurés.

Ils sont caractérisés par des structures miniatures dont les composants ont une taille inférieure au millimètre. Les canaux d'écoulement, par exemple, ont un diamètre de quelques dizaines de micromètres. La particularité de ces structures est un rapport surface/volume très important, compris entre 10'000 et 50'000 m²/m³. Dans ces conditions, des taux de transfert de chaleur énormes sont atteints, de l'ordre de 25 kW · m⁻² · K⁻¹. Il est reconnu que la distribution des temps de séjour dans un réacteur influence grandement la sélectivité et le rendement des produits. Dans ces canaux de petites dimensions, la DTS est particulièrement étroite compte tenu des temps de diffusion radiale très courts (ms), permettant un contrôle précis du temps de résidence.

Un autre avantage de ces microstructures est une sécurité accrue due aux petites quantités de produits utilisés. Cependant, la fabrication de microréacteurs, particulièrement l'introduction d'un catalyseur actif dans des microcanaux, reste une opération difficile. Et l'intégration des microsystèmes dans les procédés classiques reste un défi.

Le but de ce travail est premièrement de développer un nouveau genre de réacteur membranaire doté d'un catalyseur microstructuré composés de fins filaments et de l'appliquer à la déshydrogénation non-oxydante du propane. Le second objectif est de développer un autre réacteur muni de microéchangeurs de chaleur optimisant le contrôle d'une réaction homogène. Ce réacteur a été testé avec l'oxydation partielle du propène en oxyde de propylène.

Le catalyseur microstructuré cité ci-dessus est composé de fins et longs filaments placés en parallèle avec un réacteur tubulaire. Ce catalyseur d'un nouveau genre est à base de fibres de silice sur lesquelles est déposée une couche de γ -alumine. La juxtaposition en parallèle de ces filaments d'environ 7 μ m de diamètre force les gaz à circuler dans une direction bien définie (dans le sens des fibres) dans des interstices dont le diamètre hydraulique est d'environ 70 μ m. Grâce à cet écoulement laminaire et régulier, les pertes

de charges dans le lit ont été diminuées d'un facteur 5 par rapport à un lit conventionnel (sphères de 100-160 μm) et la distribution des temps de séjour a été particulièrement amincie. Ce garnissage ouvre de nouvelles portes au domaine de la catalyse hétérogène puisqu'il peut être utilisé pour une multitude de réactions en améliorant les conditions hydrodynamiques et en garantissant un excellent contact avec les réactifs.

Le catalyseur microstructuré a été installé dans un réacteur tubulaire spécialement construit muni de deux zones concentriques séparées par une membrane en palladium-argent perméable à l'hydrogène. Ce produit a pu être éliminé de la phase gazeuse afin d'éviter que la conversion du propane ne soit limitée par l'équilibre thermodynamique (22%). Cette conversion a été augmentée à 30%. Un autre avantage important de ce réacteur est l'accroissement de la sélectivité du propène jusqu'à 97% (contre 80-90% pour les procédés industriels habituels) grâce à la quasi-suppression des réactions d'hydrogèneolyse et d'hydroisomérisation.

Les déshydrogénations sont connues pour être endothermiques. L'oxydation du perméat (H_2) a fourni directement la chaleur de cette réaction le long de la zone catalytique. De plus, une régénération périodique à l'air a permis de récupérer l'activité du catalyseur désactivé par le coke formé lors de la déshydrogénation. Le fonctionnement périodique de ce réacteur à deux zones a donné naissance à un nouveau procédé produisant du propène en continu avec une très bonne sélectivité.

Le deuxième réacteur microstructuré a été conçu en intégrant deux microéchangeurs de chaleur à l'entrée et à la sortie d'un tube macroscopique. L'idée est de chauffer très rapidement le mélange réactionnel et de le refroidir ensuite tout aussi vite. Sans ces échangeurs, les temps de chauffe et de refroidissement de propène sous pression dans ce tube chaud correspondent chacun à 20% du temps de passage total, alors qu'avec eux, il ne s'agit plus que de quelques pour-cent (4-5%).

Appliqué à l'oxydation partielle du propène, ce réacteur a autorisé un contrôle bien plus précis de la température et de la durée de réaction. La sélectivité en oxyde de propylène (PO) n'a pas été augmentée par ce système mais il a été possible de travailler à de plus hautes températures, là où la réaction devient très rapide, sans que la conversion d'oxygène n'atteigne 100%. En effet, il est indispensable d'éviter cette situation au cours de laquelle des oligomères et du coke se forment diminuant de moitié la sélectivité du PO.

Ainsi, un nouveau genre de réacteur a encore été développé, convenant à toute réaction rapide et exothermique dont l'avancement doit être limité à cause de possibles réactions consécutives réduisant, par exemple, la sélectivité d'un composé intermédiaire désiré.

1

Introduction générale

L'objectif principal de l'industrie pétrochimique est la production de composés de base par raffinage et leur transformation en produits intermédiaires ou finis pour l'industrie chimique. Ces processus consistent à convertir des hydrocarbures simples en dérivés à haute valeur ajoutée. Une grande partie des réactions chimiques invoquées font intervenir des catalyseurs hétérogènes. Celles-ci se déroulent fréquemment dans des réacteurs multitubulaires à lit fixe. Le diamètre de ces tubes varie entre 15 et 25 mm, leur longueur entre 2 et 10 m et leur nombre peut aller jusqu'à 20'000 [1]. Cependant, une telle technique présente différents inconvénients comme une distribution irrégulière des profils de vitesse d'écoulement et l'apparition de gradients de température au sein du lit catalytique (points chauds). Les pertes de charge dans le lit peuvent également être un problème si elles sont excessives. C'est la raison pour laquelle la recherche de différentes alternatives est aujourd'hui indispensable.

La réduction des dimensions d'une installation apporte de multiples avantages : elle économise de l'espace, du temps, du matériel et des coûts [2]. Plus spécifiquement, la miniaturisation d'un canal d'écoulement (diamètre pouvant aller en dessous d'une centaine de micromètres) augmente fortement, par exemple, la capacité d'échange de chaleur par unité de volume entre le fluide circulant et son environnement. Ceci donne lieu à de très grands taux de transferts thermiques [3] inaccessibles avec des canaux d'un diamètre de l'ordre du centimètre. L'avantage est alors une très grande régularité de la température au sein du système ou la possibilité de faire varier cette température dans un délai extrêmement court. Par ailleurs, l'écoulement des réactifs dans des canaux très fins offre une distribution des temps de séjour particulièrement étroite garantissant des temps de réaction très précis. Si la surface interne des canaux est recouverte d'un catalyseur solide, un système catalytique structuré est obtenu garantissant une hydrodynamique optimale et de faibles pertes de charge, à l'image des monolithes.

Parallèlement, les récentes évolutions de la microtechnique ont provoqué l'arrivée sur le marché d'outils complètement nouveaux. Ceux-ci ont ouvert de nouvelles portes au domaine du développement des procédés chimiques. Certains processus non viables économiquement parlant pourraient le devenir grâce aux performances de ces nouveaux

composants, même si leur fabrication reste non triviale et parfois onéreuse. Certains auteurs parlent même de changement fondamental dans les procédés chimiques du futur [4].

Le comportement de systèmes à de telles dimensions n'est pas encore bien connu. Différentes réactions ont déjà été conduites dans des environnements miniatures comme les micelles, les liposomes, les gels, les biopolymères hélicoïdaux ou les zéolithes. Les produits de réaction obtenus ont été très différents de ceux issus de procédés traditionnels [5]. Mais la dimension du micromètre reste cependant inexplorée, contrairement aux systèmes supramoléculaires et aux imposantes installations industrielles, Figure 1-1.

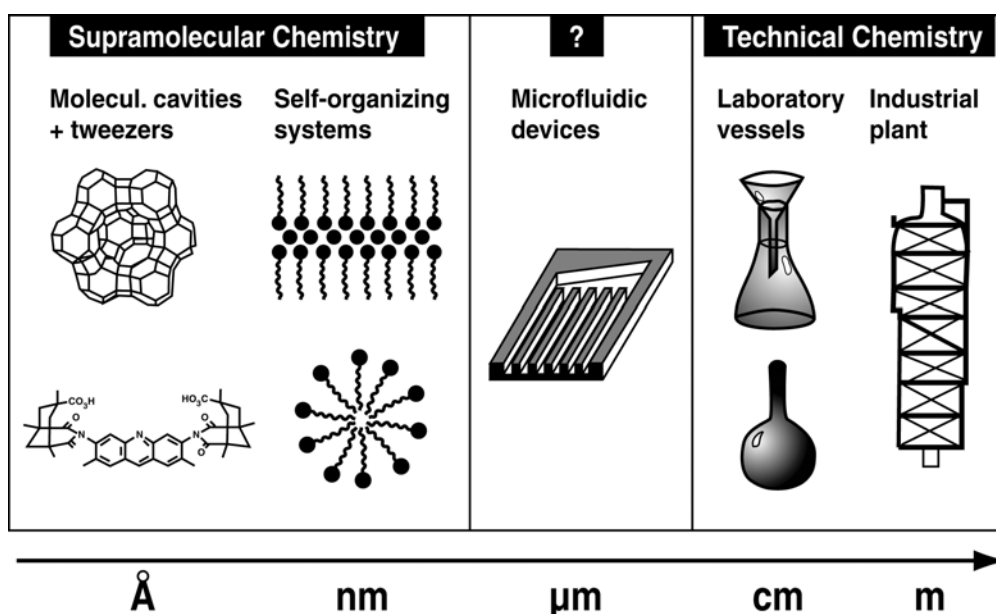


Figure 1-1 : spectre des différentes tailles de réacteurs (basé sur [5])

Du haut à gauche au bas à droite se trouvent : cavité moléculaire, “pince” moléculaire, multicouche moléculaire, micelle, microsystème, verrerie de laboratoire et installations industrielles.

Le manque de travaux à l'échelle du micromètre est lié aux problèmes techniques rencontrés. Et même si, depuis quelques années, une multitude d'études ont proposé des microstructures très diverses, les exemples concrets d'application pour des procédés chimiques sont rares.

Ces microstructures novatrices sont dotées de microcanaux dont le diamètre hydraulique est compris entre dix et quelques dizaines de micromètres. Ainsi, leur caractéristique principale est un rapport surface/volume particulièrement grand en comparaison avec les réacteurs conventionnels. Cette surface spécifique se situe entre 10'000 et 50'000 m²/m³ alors que celle des réacteurs traditionnels varie entre 100 et 1000 m²/m³. La petite taille

des canaux assure également des temps de diffusion courts et l'influence des transferts de masse sur les vitesses de réaction est réduite efficacement.

Il est proposé dans ce travail de mettre à profit ce nouveau type de structures dans le cadre du développement de réacteurs chimiques. Il s'agira de se concentrer dans une première phase sur le développement d'un réacteur microstructuré adapté à la valorisation du propane par sa conversion en propène. Concrètement, un nouveau type de catalyseur microstructuré sera développé et un nouveau genre de réacteur sera spécialement construit.

Puis, une deuxième étude tentera d'optimiser le contrôle des conditions réactionnelles dans un réacteur tubulaire. Ce réacteur fera intervenir des microéchangeurs de chaleur et son usage pourra être généralisé à toute réaction homogène en phase gazeuse ou liquide sur une vaste échelle de température et de pression. L'oxydation partielle du propène en oxyde de propylène en phase gazeuse sera utilisée comme exemple d'application.

Référence bibliographiques

1. D. Hoenicke and G. Wiessmeier, *Dechema Monographs*, 1996.
2. K.-P. Jäckel, Microtechnology: Application Opportunities in the Chemical Industry, *DECHEMA Monographs*, 132, 29-50 (1995).
3. K. Schubert, W. Bier, J. Brandner, M. Fichtner, C. Franz, and G. Linder, Realization and Testing of Microstructure Reactors, Micro Heat Exchangers and Micromixers for Industrial Applications in Chemical Engineering, *Proceedings of the 2nd International Conference on Microreaction Technology, March 9-12, New Orleans, Louisiana, USA*, 88-95 (1998).
4. G. Wiessmeier and D. Hoenicke, Microfabricated Components for Heterogeneously Catalysed Reaction, *J. Micromech. Microeng.*, 6, 285-289 (1996).
5. W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Möbius, T. Richter, and K. Russow, Potentials and Realization of Microreactors, *DECHEMA Monographs*, 132, 1-28 (1995).

Partie I



Développement d'un réacteur membranaire à lit microstructuré pour la déshydrogénation non-oxydante du propane

2

Introduction

Le propène est le premier composé pétrochimique à avoir été exploité à l'échelle industrielle. Il a été utilisé il y a plus de soixante ans pour la production de l'isopropanol. Longtemps durant, son développement a été freiné par le succès de son homologue, l'éthène. Cependant, la synthèse de ce dernier génère des quantités appréciables de propène en tant que sous-produit, ce qui a contribué au déploiement de nouveaux domaines d'application. Des dérivés du propène comme le polypropylène, l'acrylonitrile, l'oxyde de propylène et, en Europe, le cumène ont clairement pris la place de l'isopropanol [1].

En Europe, la production de propène par raffinage du pétrole ne satisfait que 20% de la demande de l'industrie chimique. Ce manque est comblé par les grandes quantités obtenues sous la forme de sous-produit d'autres réactions comme la production d'éthène par craquage à la vapeur qui fournit des quantités importantes de propène en parallèle.

Mais la consommation croissante de propène a stimulé le développement de nouveaux procédés par déshydrogénation catalytique du propane.

Utilisation du propène

Le propène est disponible en trois qualités commerciales. La qualité « raffinage » est de 50-70% de propène dans le propane. Les utilisations principales sont la synthèse de GPL (gaz de pétrole liquéfiés) à usage thermique ou comme composé augmentant l'indice d'octane dans l'essence automobile. Cette qualité peut aussi être utilisée dans quelques synthèses chimiques comme celle du cumène ou de l'isopropanol.

La qualité « chimique » est utilisée pour la plupart des dérivés chimiques comme les oxoalcools ou l'acrylonitrile.

La qualité « polymère » contient un minimum d'impuretés pouvant empoisonner les catalyseurs utilisés dans la fabrication de polypropylène ou d'oxyde de propylène.

Le polypropylène est globalement l'usage le plus fréquent du propène dans le domaine chimique. Ce matériau a un haut point de ramollissement, une bonne rigidité, une bonne

résistance chimique et à l'abrasion. D'autres utilisations comme les dérivés d'acide acrylique et les plastiques à base de propène-propane sont à mentionner. Le cumène est formé par alkylation du benzène (en présence d'acide phosphorique comme catalyseur), et peut ensuite être oxydé en hydroperoxyde de cumène qui se décompose en phénol et acétone.

2.1 Déshydrogénation du propane

Les déshydrogénations ont joué un rôle important dans l'histoire de la chimie, d'un point de vue scientifique et industriel. Le butadiène, styrène et de longues chaînes d'alcènes sont des composés typiquement formés par déshydrogénation. Depuis les années 80, un grand intérêt a été porté à cette voie de synthèse car elle se distingue par sa haute sélectivité en oléfine et qu'elle exploite les ressources en gaz naturel bon marché [2].

En dépit de la multitude de sources, le propène reste caractérisé par une forte demande. Les sources existantes ont parfois été délaissées, au profit d'une production « sur demande » par la déshydrogénation du propane à partir de gaz de pétrole liquéfiés (GPL) [1].

Malgré son apparente simplicité, la déshydrogénation catalytique non-oxydante est un procédé complexe à cause de deux facteurs essentiels : l'équilibre thermodynamique limite la conversion et la réaction est extrêmement endothermique [2] ($\Delta H_r^{25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}} = 124.2 \text{ kJ/mol}$ [3]). La Figure 2-1 présente la position de l'équilibre.

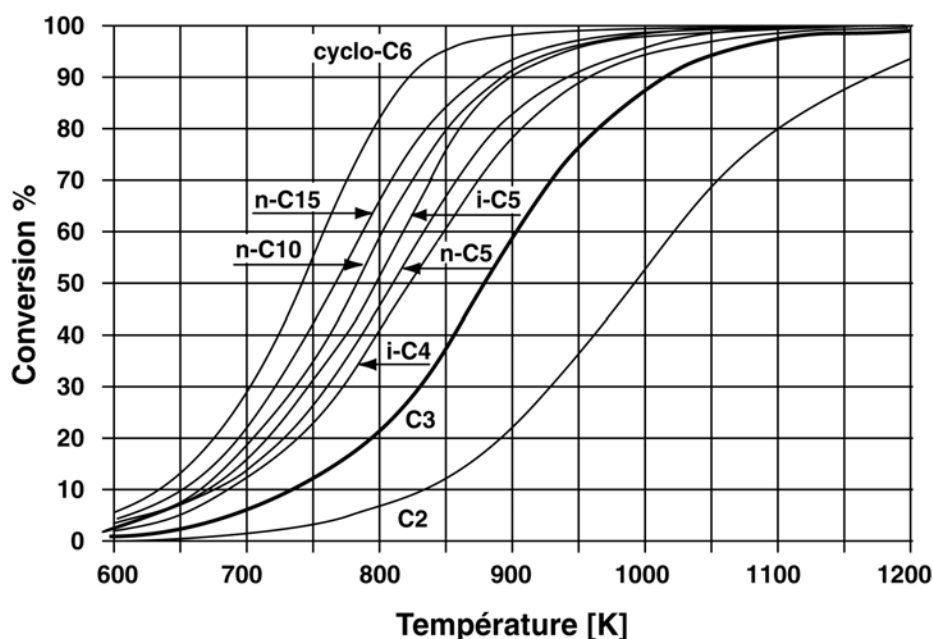


Figure 2-1: Conversion à l'équilibre de la déshydrogénation de quelques alcanes à pression atmosphérique [2]

Ainsi, à une température de 550°C, la conversion en propane sera de 30%, à 1 atm. Une augmentation de pression aura tendance à diminuer cette conversion, alors qu'une élévation de la température l'augmentera. Mais dans ce cas, la sélectivité en oléfine diminue par l'apparition de produits de craquage. Il faut donc trouver un compromis avec la température.

L'enthalpie de déshydrogénation est pratiquement indépendante du nombre de carbone de la paraffine. Le ΔT adiabatique diminuera donc avec son poids moléculaire, Figure 2-2.

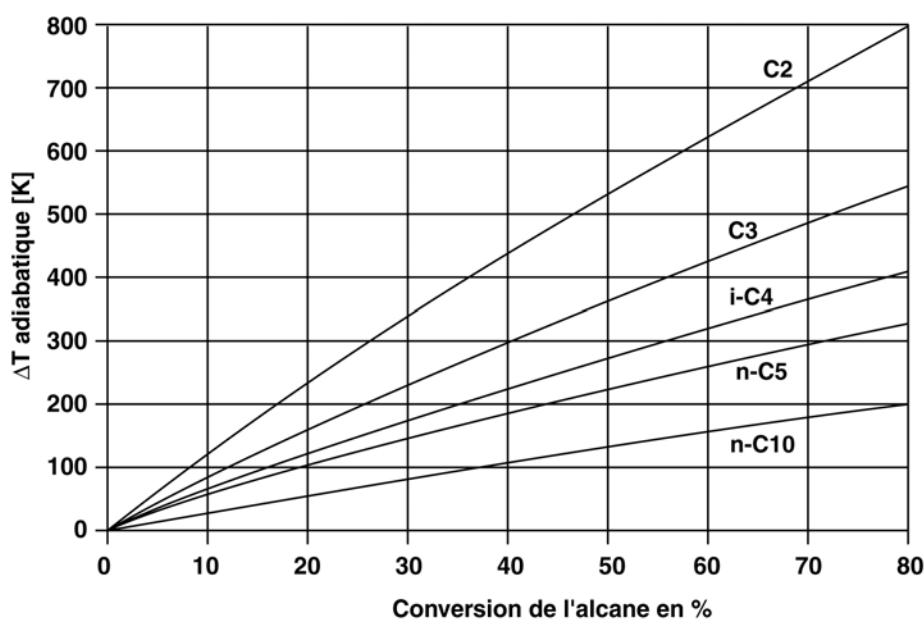


Figure 2-2: ΔT adiabatique de la déshydrogénation de différentes paraffines [2]

D'une manière générale, du "coke" se dépose fatalement sur la surface du catalyseur, en réduisant alors son activité. Par exemple pour le butane, des précurseurs de "coke" et des aromatiques lourds s'adsorbent irréversiblement sur la surface mais ne réduisent la sélectivité que de 1%.

Le développement d'un système catalytique de déshydrogénation doit [2] :

- Trouver un moyen de fournir une grande quantité d'énergie consommée par la déshydrogénation, en évitant la décomposition des produits et réactifs
- Utiliser un catalyseur fonctionnel à la température définie par la thermodynamique, tout en limitant les réactions parallèles
- Garder les pertes de charges dans le réacteur aussi faibles que possible
- Permettre de brûler le coke formé sur le catalyseur tout en préservant sa durée de vie

Le développement du catalyseur et du réacteur doit donc être intégré intimement l'un à l'autre.

Il existe bien la voie de la déshydrogénation oxydante. Celle-ci évite la limitation de la conversion par l'équilibre thermodynamique et supprime l'étape de régénération du catalyseur. Il est possible de travailler à plus basse température grâce à une réaction exothermique (en présence d'oxygène ou d'air) et avec formation d'eau. Mais cette voie souffre d'une faible sélectivité en oléfine au profit d'oxydes de carbone et de composés oxygénés. Son avenir commercial n'est donc pas envisagé pour l'instant [2].

Cependant une multitude de travaux de recherche sont effectués avec cette réaction. Fathi et al. [4] ont obtenu une sélectivité en propène de 50% dans un monolithe imprégné de VMgO. Les produits secondaires sont l'éthène, le méthane, le CO et le CO₂. Une autre étude [5] évoque une sélectivité en propène de 60% sur VSbBiBa/Al₂O₃ alors que sur TiO₂ [6], cette valeur est de 45%. Le même résultat a été obtenu sur zéolite Mg-USY [7]. On voit donc que la sélectivité du propène est effectivement plus faible que par déshydrogénation non-oxydante (80-90%).

2.1.1 Systèmes catalytiques

3 types de catalyseurs peuvent être mis en évidence pour les déshydrogénations :

- Métaux nobles (principalement Pt) supportés, avec promoteurs
- Oxydes de chrome sur alumine ou oxyde de zirconium, avec promoteurs
- Autres catalyseurs du type MoO₃/V₂O₅ sur alumine et sulfure de nickel supporté

Les différents catalyseurs ne diffèrent pas beaucoup quant à leur sélectivité pour l'oléfine mais ils peuvent former des produits secondaires de qualité différente et requérir des traitements variables après régénération oxydante. Mais une désactivation irréversible peut apparaître. Il s'agit de « sintering » (agglomération des microcristaux de la phase active), volatilisation de composants du catalyseur ou transition de phase du support [2].

En dépit de plusieurs formulations proposées, seuls les catalyseurs à base de chrome avec promoteur et de platine supporté ont été exploités avec succès dans l'industrie.

Le platine combiné à l'étain (Pt-Sn) avec des métaux alcalins, supporté sur alumine, est fréquemment utilisé (procédé UOP Oleflex). Le procédé Philips STAR utilise également le platine sur un support de ZnAl₂O₄ ou MgAl₂O₄. Les procédés industriels existants seront décrits au chapitre 2.1.4.

Catalyseurs à base de Pt

Il semble qu'un seul atome de platine soit invoqué à la fois dans le mécanisme de déshydrogénation du propane car l'activité du catalyseur dépend linéairement de la fraction atomique de Pt. Ceci a été démontré pour des compositions allant de 0.5 à 14 atome% de platine. L'énergie d'activation de la réaction est dans ce cas de 120 kJ/mol [8].

Mais les catalyseurs monométalliques constitués de Pt^0 sont trop actifs, ce qui cause une faible sélectivité en propène due aux réactions d'hydrogènyse [9].

Dans le cadre d'exploitations industrielles, ces catalyseurs contiennent toujours de l'étain (Sn). Ce dernier est souvent prétendu être un promoteur du platine, augmentant la sélectivité et la stabilité du catalyseur [2]. Différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer la désactivation plus lente du catalyseur dopé à l'étain. Il ne semble pas clair s'il s'agit de la formation plus lente de coke ou d'une autre nature/emplacement du coke. Quant à la configuration du platine et de l'étain en surface, plusieurs modèles ont été développés, que l'on peut regrouper en 3 catégories, Figure 2-3.

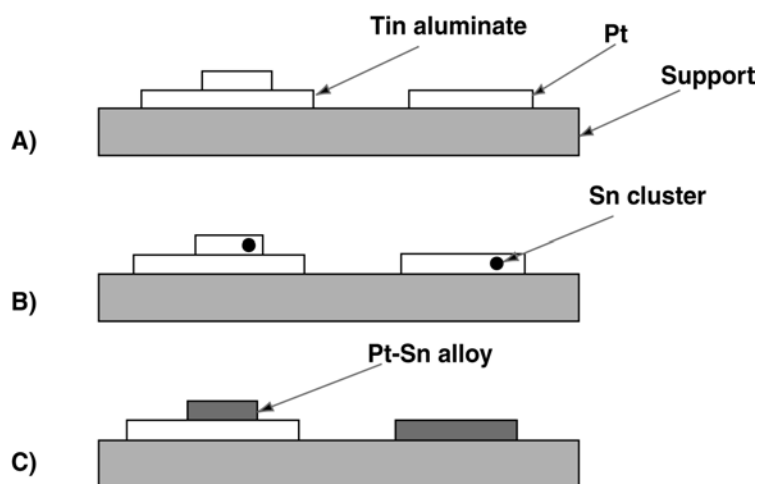


Figure 2-3 : Modèles pour catalyseurs Pt-Sn [2]

- A) Le platine est répandu sur l'aluminate d'étain et l'alumine
- B) Les atomes d'étain sont dissous dans le réseau de platine
- C) Le platine et l'étain forment des alliages

Hobson et al. [10] ont travaillé avec un catalyseur Pt-Sn avec un rapport atomique 0.7:1, avec γ -alumine comme support et réduit avec un flux de 10% H_2 . Dans ces conditions, l'étain était en solution solide dans le platine avec une composition proche de Pt_3Sn . 70 à 80% de l'étain interagissait fortement avec l'alumine et n'entrait pas dans l'alliage avec le platine. Mais une autre espèce d'étain a encore été identifiée : un ion de surface. Des mesures TPR ont montré que le platine et une partie de l'étain étaient réduits entre 400 et 700K déjà avec formation de l'alliage alors que le reste de l'étain a été réduit entre 800 et 850K.

Barias et al. confirment l'interaction de l'étain sous forme oxydée avec l'alumine augmentant la stabilité du catalyseur mais sans modifier son activité [11].

Selon Ertl et al. [2], l'étain sous forme métallique (en solution solide, en petits agglomérats bimétalliques, en alliage avec le platine ou comme Sn^{2+} en contact fin avec les atomes de platine) donne ses électrons à la bande 5d vide du platine. Si cela est le cas, une très faible quantité d'étain doit modifier les propriétés du platine. Il serait possible d'expliquer l'effet de promotion de l'étain en considérant que le pouvoir d'adsorption du Pt dopé serait diminué et que les précurseurs de coke ne seraient pas adsorbés sur la surface des cristaux mais se déplaceraient plutôt sur le support. Ainsi, la désactivation des sites actifs est plus lente. Pour la même raison, la liaison C-C ne peut pas être rompue car l'hydrocarbure n'est pas fortement adsorbé sur le catalyseur. La rupture des liaisons C-H s'en trouve donc favorisée.

Un effet plus global existe également, lié à la dilution du platine par l'étain. La formation de coke requiert un grand nombre d'atomes de platine juxtaposés car ces réactions sont sensibles à la structure géométrique du catalyseur. Et la déshydrogénation ne requiert que de petit agglomérats de platine ou des centres de platine bien dispersés [2].

Comme effet additionnel, l'étain abaisse l'acidité du support qui est aussi responsable des réactions de craquage et d'isomérisations. Des métaux alcalins ou terres rares peuvent supprimer l'acidité de l'alumine. Les plus efficaces sont les Cs, Li et K [2]. Il a été démontré [12] que l'addition de Ga sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.05-0.66%Ga / 0.3%Pt) augmente la sélectivité du propène (>0.9) et diminue la vitesse de désactivation du catalyseur. Le Ga ne modifie que très peu l'acidité de la surface mais change la structure métallique de la phase.

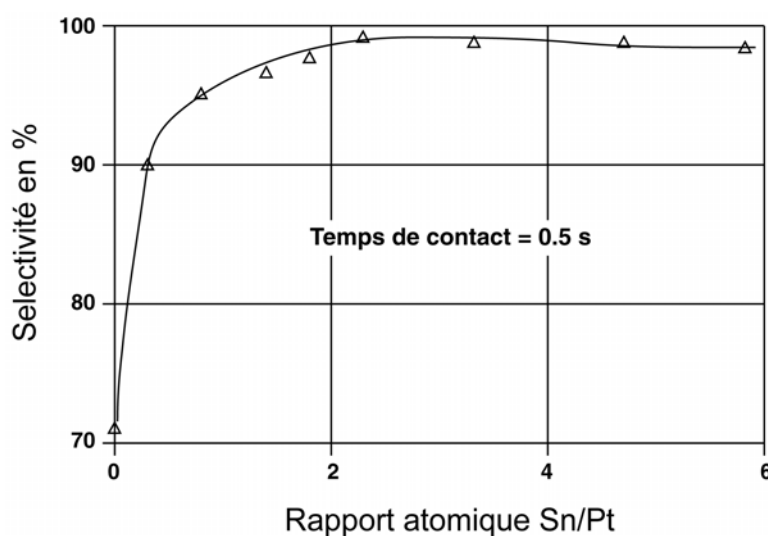


Figure 2-4 : augmentation de la sélectivité du propène par adjonction d'étain au platine [9]

Mais l'étain est plus traditionnellement utilisé. Son influence sur la stabilité du catalyseur et la sélectivité du propène a été étudiée par Yarusov et al. [9]. La Figure 2-4 présente l'augmentation de la sélectivité en propène lorsque la fraction atomique d'étain augmente jusqu'à un rapport Sn/Pt de 2, puis la sélectivité se stabilise.

Il semble donc que deux parts d'étain pour une part de platine sont nécessaires à l'obtention d'un catalyseur bien sélectif.

Traitement à l'hydrogène [2]

La réduction de Sn est favorisée par le "spillover" de H_2 depuis le Pt. Lorsque l'hydrogène est additionné au réactif, il contribue à diminuer la désactivation du catalyseur par réduction des dialcènes et autres précurseurs de coke par "spillover" de l'hydrogène du Pt sur les composés carbonés de la surface.

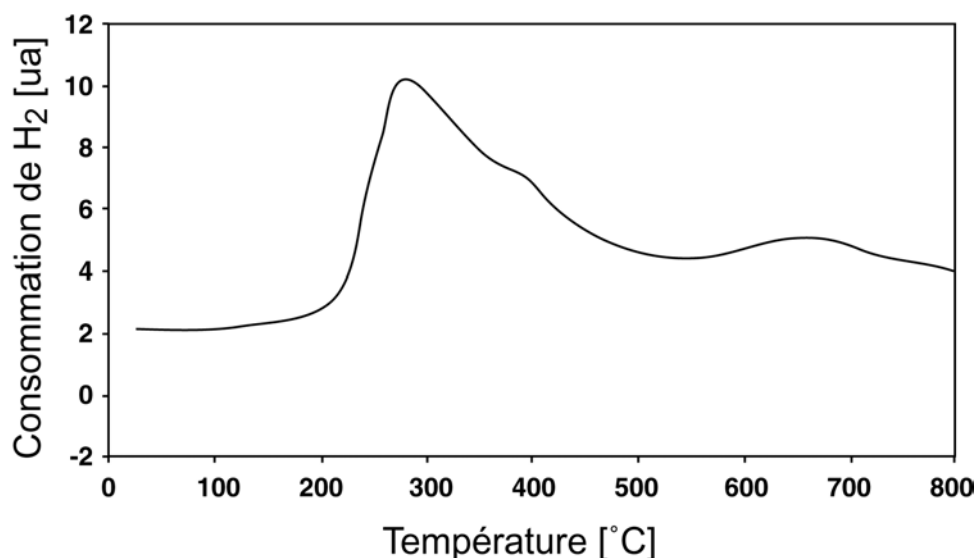


Figure 2-5 : TPR (temperature programmed reduction) de Pt-Sn/ Al_2O_3 avec 7% H_2 dans He, 10°C/min [13]

Une étude par TPR définit la gamme de température où un catalyseur Pt-Sn/ Al_2O_3 est réduit [13]. La Figure 2-5 montre que la consommation d'hydrogène, c'est-à-dire la vitesse de réduction du catalyseur, est importante entre 250 et 500°C.

Le pic à 680°C est expliqué par un probable changement de phase du support (confirmé par une mesure TPR avec le support seul). Il est donc conclu qu'un catalyseur Pt-Sn/ Al_2O_3 est complètement réduit à 500°C.

2.1.2 Conditions réactionnelles

Le temps de passage dans le lit catalytique est variable selon les auteurs. Yarusov et al. [9] donnent un temps de contact de 0.5 s pour une température de 600°C. Jackson et al. [14] ont réalisé la réaction avec 0.5 g de catalyseur 0.66%Pt/Alumine (184m²/g). Le temps de passage est de 1.2 s. Le catalyseur était régénéré par 2%O₂/N₂.

Le Tableau 2-1 résume les conditions de différentes déshydrogénations, les pressions sont environ égales à la pression atmosphérique.

T [°C]	%Pt	%Sn	t [s]	S _{propène} [-]	Ref.
600	0.27-1.16	0-6 × %Pt	0.5	70-98	[9]
600	0.66	-	1.2	n/a	[14]
500-600	0.66	-	1.2	70-89	[15]
516	0.74	1.53	n/a	n/a	[16]

Tableau 2-1 : types de catalyseurs utilisés pour la déshydrogénation du propane

Larsson et al. ont étudié la désactivation de catalyseurs de Pt et Pt-Sn [16]. La Figure 2-6 montre que la conversion de propane chute beaucoup plus rapidement avec le catalyseur de Pt qu'avec le Pt-Sn.

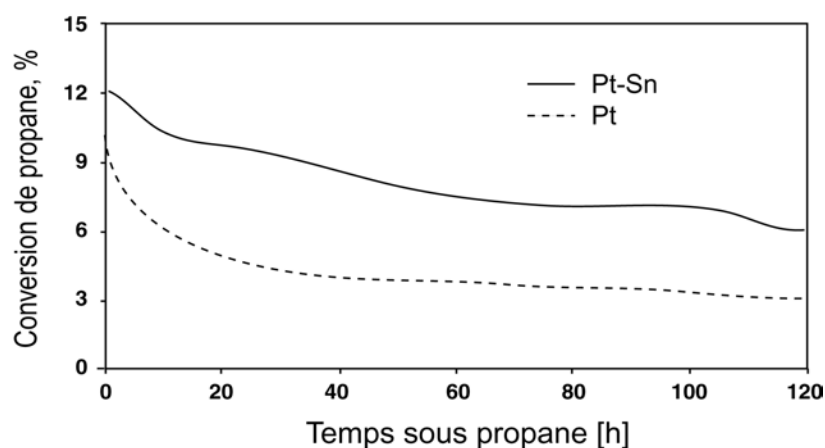


Figure 2-6 : désactivation du catalyseur Pt et Pt-Sn, 516°C, 1.3 bar, $y_{\text{propane}}^0=0.3$, $y_{\text{H}_2}^0=0.1$, $y_{\text{N}_2}^0=0.6$ [16]

En conclusion, une température de travail comprise entre 500 et 600°C avec un catalyseur de Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ autorise une bonne conversion sans formation de produits secondaires de craquage. Il faut également éviter de trop excéder la pression atmosphérique ce qui déplacerait l'équilibre vers une conversion inférieure.

2.1.3 Désactivation et régénération

Le rôle de l'hydrogène dans la diminution de la vitesse de formation de coke est en effet souvent cité. Mais avec un catalyseur Pt/Al₂O₃, son influence n'existe qu'au début de la déshydrogénation, alors qu'avec un catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃, l'effet est permanent [19]. Le Sn (comme les métaux alcalins) a un rôle synergique avec l'hydrogène. Il augmente l'activité du H₂ dans le processus d'élimination du coke (selon le schéma réversible de Larsson et al. ci-dessus). Ceci est dû à l'excès d'électrons mobile fournis par le Sn augmentant le « spillover » de l'hydrogène sur la surface du catalyseur. Ce phénomène est présent sur un support Al₂O₃, alors qu'avec SiO₂, l'hydrogène inhibe la déshydrogénation [20].

Un traitement à l'oxygène moléculaire permet de brûler le coke en CO₂ et de réactiver le catalyseur. Ceci est réalisable à relativement basse température [2], vers 450°C, avec une faible concentration en oxygène, afin de minimiser la surchauffe de la surface et l'agglomération des cristallites de Pt. L'élimination du coke semble apparaître en 2 phases:

- Élimination du coke en contact avec les cristallites de platine (dès 450°C)
- Élimination de coke adsorbé sur le support par “spillover” des oxygènes activés depuis les cristallites de Pt

Mais le traitement à l'oxygène a également les effets suivants:

- Passivation du platine par l'oxygène moléculaire, adsorbé en formant une monocouche d'oxyde
- Dispersion du platine par la formation de PtO₂ plus mobile que le Pt. Phénomène évité en dessous de 600°C.

Le rôle principal du support est de stabiliser la dispersion de platine, particulièrement pendant l'oxydation. En réalité, le platine sur silice s'agglomère (sintering) durant le traitement à l'oxygène alors que cet effet est faible avec l'alumine comme support, et inexistant sur MgAl₂O₄.

En dessous de 600°C, l'oxydation de la phase Pt-Sn forme du SnO₂ alors que le Pt reste métallique. Seul une partie de l'étain revient à l'alliage après réduction à cause de l'interaction de l'oxyde avec le support d'alumine.

La Figure 2-8 présente une série de TPO sur catalyseurs cokés [19]. Quelle que soit la composition de la phase active, plus aucun CO₂ n'est détecté à la sortie du système après 550°C. Même s'il reste du coke à la surface du catalyseur, il est inutile de dépasser cette température.

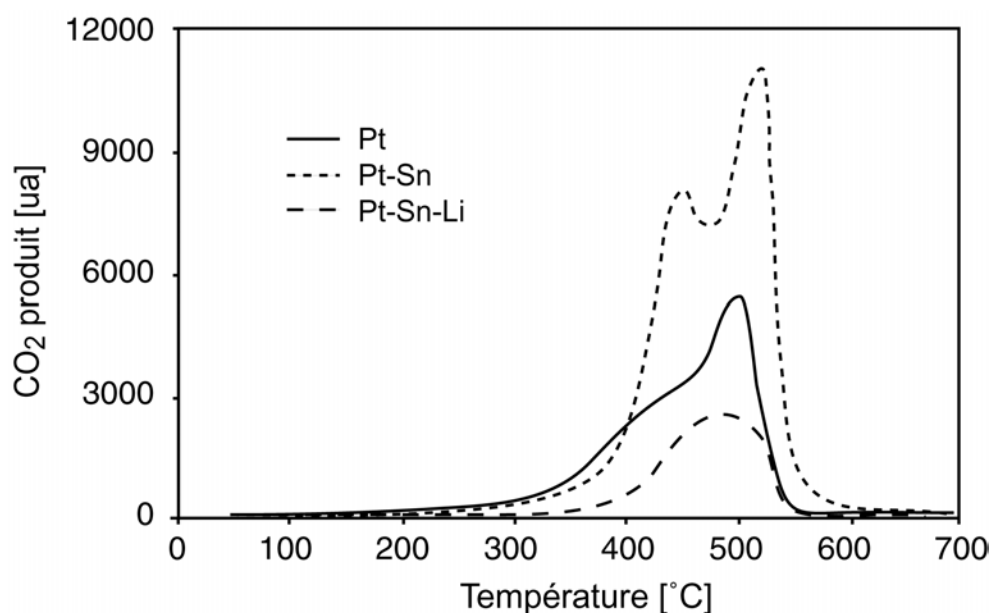


Figure 2-8 : TPO (« temperature programmed oxidation ») sur différents catalyseurs après déshydrogénation du propane (20% dans N_2) [19]

Mais un tel traitement ne supprime pas toujours tout le coke en surface [14]. Lors d'une étude de régénération d'un catalyseur Pt/Al_2O_3 , il a été démontré [15] que seul 56% du coke formé pouvait être enlevé par traitement à l'oxygène à haute température (600°C). Dans ce cas, un pré-traitement au monoxyde de carbone ou au toluène a formé un dépôt de coke sur le catalyseur mais a réduit ensuite fortement la formation de coke au cours de la déshydrogénation et augmenté la sélectivité en propène. Jackson et al. [17] reportent que l'activité du catalyseur Pt/Al_2O_3 neuf n'est pas retrouvée à cause de ce coke persistant. En effet, celui-ci reste sur la surface catalytique et empêche les cristallites de platine de se réoxyder suite à leur sintering qui se déroule au début de la réaction.

De l'eau peut également être additionnée au réactif (procédé STAR) afin d'éliminer les précurseurs de coke par la réaction "water-gas" [2].

En résumé, le propène ou le propane adsorbé est à la source du coke en surface. La présence d'hydrogène permet d'en diminuer la vitesse de formation. L'étain dope l'effet de l'hydrogène en augmentant sa mobilité. Le coke doit ensuite être oxydé à 550°C environ mais une partie de celui-ci n'est pas éliminée de la surface, ce qui empoisonne de manière permanente le catalyseur.

2.1.4 Procédés industriels existants

Ertl et al. font un tour d'horizon des procédés actuels rencontrés dans l'industrie [2].

Procédé Oleflex

Il s'agit d'un procédé où la chaleur de réaction est fournie par un chauffage à la vapeur. La pression est supérieure à la pression atmosphérique (2-5 bar, 550-620°C), le catalyseur est à base de platine (0.1-1ma% Pt, 0.1-4ma% étain et 0.1-4ma% de métaux alcalins supporté sur γ -alumine 50-120 m²/g) et sa durée de vie est de 1 à 3 ans. Il circule (« moving bed ») en continu entre le réacteur et un circuit séparé de régénération à l'air. La conversion est ainsi stationnaire. Le gaz réactif est fait de propane frais mélangé à de l'hydrogène recyclé et à du propane non réagi. Le procédé est continu et la sélectivité du propène est comprise entre 89 et 91%. Le recyclage du propane permet une conversion globale de 25%.

Procédé Lummus Catofin

Un catalyseur à base d'oxyde de Cr-Al est utilisé à pression sous-atmosphérique dans un multiréacteur cyclique. La chaleur est générée par la combustion du coke formé sur le catalyseur, stockée dans le lit et redistribuée aux réactifs lors de la déshydrogénation suivante. Lorsque le réacteur n'est plus assez chaud, il entre dans une phase de régénération. La durée de vie du catalyseur est de 1 à 2 ans à 590-650°C. La conversion obtenue est de 48 à 65% et la sélectivité en propène est comprise entre 82 et 87%.

Procédé STAR

Le catalyseur contient 0.01-5ma% de platine et 0.1-5ma% d'étain, sur un support d'aluminate de zinc ou de magnésium additionné d'aluminate de calcium. Pour le procédé industriel, l'activité initiale du catalyseur ne peut pas être recouvrée, ce qui limite sa durée de vie à 1 à 2 ans. La vapeur d'eau ajoutée au réactif joue un rôle important. Cela permet de garder une pression totale supérieure à la pression atmosphérique dans le système (évitant l'entrée accidentelle d'air) avec une faible pression partielle de propane favorisant les hautes conversion. Cette eau diminue aussi la quantité de coke par la réaction de steam-reforming. Les conditions de travail sont 480 à 620°C et 3 à 8 bar. Le rapport eau-hydrocarbure est d'environ 4 à 5. La conversion obtenue est de 30 à 40% et la sélectivité en propène est comprise entre 80 et 90%.

Procédé Snamprogetti-Yarsintez FBD

La réaction se déroule à pression atmosphérique sans diluants dans un réacteur à lit fluidisé. Le catalyseur est à base d'oxyde de chrome qui est recyclé en alternance en passant dans un régénérateur. Les conditions de travail sont 550-600°C et 1.1-1.5 bar. La

conversion obtenue est de 40% et la sélectivité en propène est de 89%. Un des avantages de ce système est le contrôle du profil de température dans le lit catalytique avec une haute température à la sortie du réacteur où une grande conversion est nécessaire.

Procédé Linde-BASF

Ce procédé déshydrogène des alcanes légers dans un réacteur isotherme à lit fixe, sans diluant (faible volume du réacteur ainsi obtenu) à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Le catalyseur est à base d'oxyde de chrome/aluminium. La conversion obtenue est de 30% et la sélectivité en propène est de 90%.

Séparation propane-propène

La séparation du propane et du propène est difficile car leurs points d'ébullition sont proches. Des unités de séparation (rectification) complexes sont donc nécessaires, où le taux de reflux interne est généralement compris entre 0.90 et 0.97 [1]. Pour cette raison, des solutions pour économiser les besoins en chaleur du procédé de séparation sont indispensables.

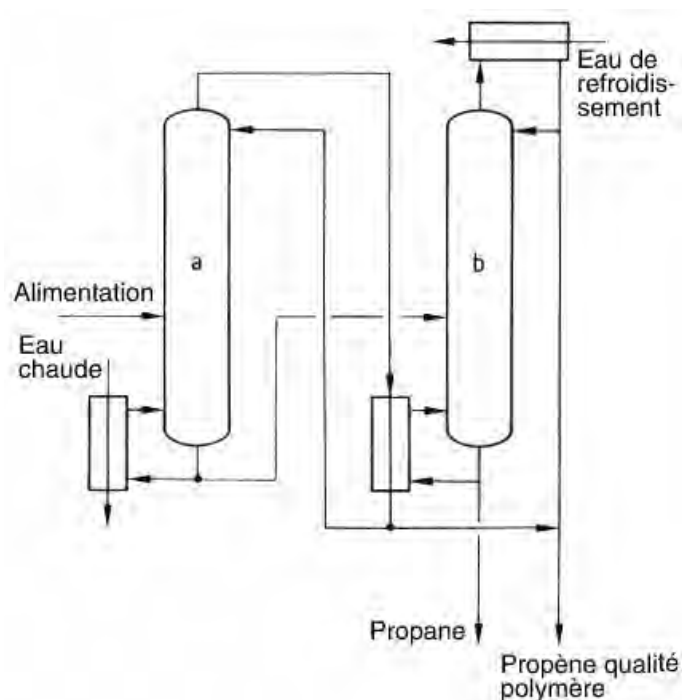


Figure 2-9 : procédé de séparation du propane et propène par rectification dans deux colonnes [1]

En principe, la séparation peut être effectuée dans une seule colonne de rectification contenant 150 à 200 plateaux et travaillant à une pression moyenne de 20 bar environ. Mais une telle installation est très volumineuse, et un procédé à deux colonnes est préféré car transportables et installables plus facilement. Ce procédé est illustré à la Figure 2-9.

Dans ce cas, seul le reflux de la deuxième colonne de séparation (b) est refroidi par de l'eau de refroidissement. La pression dans la première colonne (a) (env. 25 bar) est ajustée pour que ses vapeurs de tête (env. 59°C) puissent condenser dans le bouilleur de la deuxième colonne (env. 18 bar, 51°C). La phase lourde (enrichie en propane) de la première colonne constitue l'alimentation de la deuxième colonne.

Des économies d'énergie peuvent être réalisées en n'atteignant que la pureté nécessaire à une application spécifique sans la dépasser.

2.2 Motivations de l'étude

2.2.1 Définition du problème

Les principales contraintes de la déshydrogénation non-oxydante du propane sont donc :

- Hautes pertes de charge avec des catalyseurs sous forme de poudre
- Forte endothermie de la réaction
- Conversion limitée par l'équilibre thermodynamique
- Désactivation rapide du catalyseur par formation de coke en surface

Les procédés actuels cohabitent souvent avec ces contraintes sans vraiment toutes les résoudre. Il arrive que l'une ou l'autre soit évitée par un moyen technique (par exemple génération de chaleur par oxydation du coke lors de la régénération, procédé Lummus Catofin), mais certains problèmes subsistent.

Afin de bien définir les objectifs de cette étude, il convient d'énumérer les différents points à la base des développements à venir.

Le but de cette étude est de développer un procédé qui :

- minimise les pertes de charge via le développement d'un garnissage d'un nouveau genre, bénéficiant des avantages des microstructures
- est capable de fournir la chaleur nécessaire à la déshydrogénation de manière uniforme sur tout le catalyseur, sans requérir de sources de chaleur onéreuses
- évite la réaction en retour, en déplaçant l'équilibre vers une conversion supérieure
- évite la décomposition du propane et du propène par craquage
- dispose d'un catalyseur de composition optimisée afin qu'il soit stable et sélectif
- est capable de supprimer périodiquement le coke formé (régénération) afin de conserver une activité du catalyseur constante

Il s'agit de développer un nouveau type de réacteur tenant compte de ces contraintes chimiques et physiques permettant de les éviter ou de les minimiser. Ce réacteur doit être utilisable pour la déshydrogénation du propane en assurant un bon rendement en propène avec une bonne stabilité.

L'approche est donc complexe car elle fait intervenir des contraintes liées au catalyseur lui-même et d'autres liées au réacteur. La solution passe donc initialement par une étude cinétique et hydrodynamique d'un nouveau genre de catalyseur micro-structuré. Celui-ci doit minimiser au mieux les pertes de charges synonymes de surpressions limitant la conversion de propane et défavorables d'un point de vue énergétique. Puis, une fois ces caractéristiques déterminées, le travail consistera à intégrer le catalyseur dans un réacteur spécialement développé. Afin de palier à l'endothermie de la réaction, le bilan de chaleur du système devra être étudié de près. Et il sera nécessaire de définir un fonctionnement du réacteur permettant une régénération continue du catalyseur.

L'enjeu consiste à concevoir et à développer techniquement un tel ensemble réacteur-catalyseur, puis de l'expérimenter avec la déshydrogénation non-oxydante du propane en propène. Le travail couvre donc autant une activité d'ingénierie (réacteur) qu'une étude plus cinétique de la réaction. Mais les deux doivent être développées en totale synergie.

Les solutions aux contraintes de la réaction proposées dans ce travail sont les suivantes:

Lit catalytique structuré

Afin d'obtenir de faibles pertes de charge, il est nécessaire de favoriser l'écoulement laminaire. Mais le contact avec le catalyseur est également important. Il s'agit donc de créer un garnissage respectant ces conditions. Des filaments catalytiques très fins sont une excellente solution. Ils seront disposés sous la forme de longs brins utilisés comme support et formant un garnissage micro-structuré. Ceci doit permettre de diminuer fortement les pertes de charge par rapport à un lit basé sur une poudre. Leur arrangement organisé et leur très petit diamètre autorisera une très bonne homogénéité de l'hydrodynamique des flux de gaz. Et l'utilisation d'un catalyseur à base de platine-étain doit favoriser, sur des bases connues, une bonne stabilité et sélectivité en propène.

Membrane perméable à l'hydrogène

Afin d'éviter la limitation de la conversion par l'équilibre, une membrane perméable à l'hydrogène sera utilisée. Celle-ci permettra de retirer sélectivement et *in-situ* le H_2 produit par la réaction. Ainsi, la force motrice de la déshydrogénation sera plus grande et la conversion sera augmentée, voire même totale.

Oxydation du perméat

L'oxydation du perméat (hydrogène) par de l'air ou de l'oxygène directement à la surface de la membrane devra fournir la chaleur nécessaire à la déshydrogénation. Un procédé autotherme sera ainsi réalisé. Un gradient de concentration de H_2 maximal est aussi atteint de part et d'autre de la membrane.

Fonctionnement périodique

Le fonctionnement périodique du réacteur, c'est-à-dire l'alternance cyclique entre la déshydrogénation et la régénération du catalyseur à l'air, devra permettre de conserver une bonne productivité du réacteur.

2.2.2 Concept du réacteur

Le catalyseur à développer devra être formé de longs filaments placés en parallèle. Ses aspects techniques seront décrits plus loin dans ce travail. Une représentation schématique est donnée à la Figure 2-10 [21].

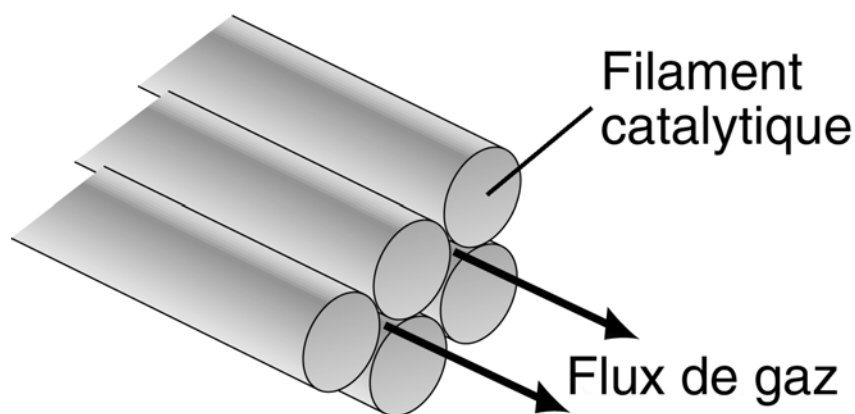


Figure 2-10 : flux axial du gaz entre les filaments catalytiques

Le diamètre des filaments (d_f) est de quelques micromètres. La distance entre chacun d'entre eux est variable selon leur arrangement mais doit être du même ordre de grandeur que leur diamètre. Un arrangement en « triangle », cf. (1) Figure 2-11, offre un espace interstitiel plus petit qu'une configuration « carrée », cf. (2).

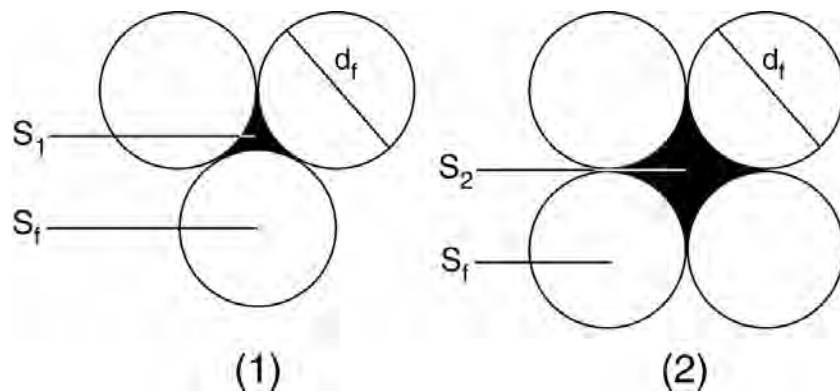


Figure 2-11 : estimation du diamètre équivalent des espaces interstitiels entre les filaments, selon leur arrangement

Les surfaces S_1 et S_2 sont proportionnelles à la section d'un filament (S_f). Elles correspondent chacune à un diamètre équivalent calculé par $d_{eq} = 4 \times \text{aire}/\text{circonférence}$, respectivement pour (1) et (2) :

$$d_{eq}^{(1)} = \left(\frac{2\sqrt{3}}{p} - 1 \right) d_f \cong 0.103 d_f \quad \text{Equation 2-1}$$

$$d_{eq}^{(2)} = \left(\frac{4}{p} - 1 \right) d_f \cong 0.273 d_f \quad \text{Equation 2-2}$$

En réalité, cet espace interstitiel varie à cause de la souplesse des brins et les valeurs calculées ci-dessus constituent un minimum.

Le gaz circule dans une direction bien définie, dans le sens des fibres. Comme dans des micro-canaux, l'hydrodynamique est très bien définie : écoulement directionnel et laminaire (car le nombre de Reynolds est linéairement dépendant du diamètre hydraulique). Ce petit diamètre provoque également des temps de diffusion radiale très courts, cf. Equation 2-3.

$$t_d = \frac{L^2}{D} \cong \frac{(10\text{mm})^2}{10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}} = 0.01 \text{ms} \quad \text{Equation 2-3}$$

Où : L longueur caractéristique (ici, rayon équivalent) [m]
 D coefficient de diffusion approximatif d'un gaz [m^2/s]

C'est pourquoi une distribution des temps de séjour dans ce garnissage particulièrement étroite est attendue.

Cette configuration est donc proche d'un ensemble de micro-canaux placés en parallèle mais présente une qualité supérieure : le transfert de matière radial par diffusion n'est pas interdit, contrairement aux micro-canaux qui ne communiquent pas entre eux. Ainsi, l'hydrogène devrait pouvoir diffuser radialement entre les fibres jusqu'à la membrane.

Un tel garnissage, outre son application pour la déshydrogénation non-oxydante du propane de ce travail, dispose d'une palette d'application très large. Pour autant qu'il soit possible d'y imprégner le catalyseur adéquat, ce support est très flexible. Il convient à toutes les réactions ayant les mêmes contraintes hydrodynamiques. Ce concept n'est donc absolument pas restreint à la réaction étudiée ici.

Le réacteur proposé est présenté schématiquement à la Figure 2-12 [22]. Il est composé de deux zones concentriques contenant chacune le même catalyseur. Ces deux zones sont séparées par la membrane perméable à l'hydrogène. D'un côté de la membrane (zone I dans ce cas) se déroule la déshydrogénation avec diffusion de l'hydrogène au travers de la membrane alors que de l'autre, le catalyseur est régénéré à l'oxygène. Ce dernier est donc consommé lors de la combustion du coke en CO_2 , mais également lors de sa rencontre avec l'hydrogène ayant passé la membrane. Cette deuxième oxydation forme de l'eau et est la principale source de chaleur du système. Ainsi, dès que l'hydrogène a passé la membrane, il est directement consommé, ce qui maintient un gradient constant de concentration de H_2 de part et d'autre de la membrane et favorise son élimination de la zone de déshydrogénation.

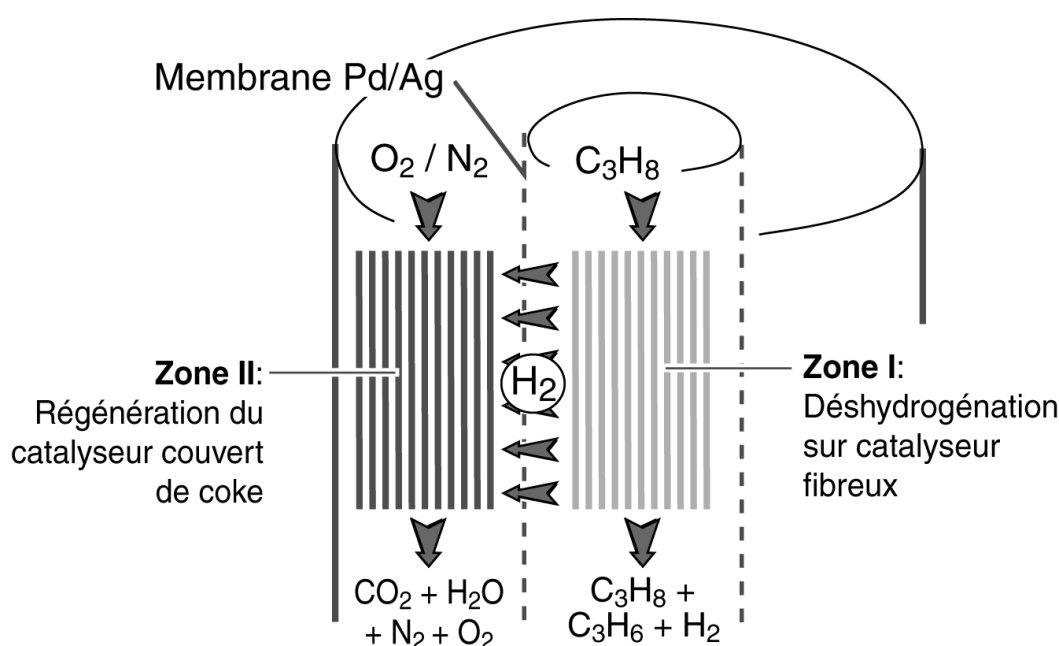


Figure 2-12 : concept du réacteur membranaire avec les deux zones catalytiques séparées par la membrane perméable à l'hydrogène

De manière périodique, les deux flux d'alimentation (air et propane) sont inversés afin de régénérer le catalyseur venant de se désactiver, et de commencer une nouvelle déshydrogénation sur le catalyseur frais.

Ainsi, le système fournit en continu du propène tout en se régénérant en permanence. L'hydrogène quitte la zone de déshydrogénation afin d'éviter la limitation de la conversion de propane et il est oxydé sur la surface de la membrane pour fournir la chaleur nécessaire.

Les défis de cette partie du travail sont donc :

- Développer un catalyseur sous la forme de longs filaments actifs et sélectifs pour la déshydrogénation non-oxydante du propane
- étudier l'influence de leur orientation dans le réacteur sur l'hydrodynamique et la performance du lit
- Concevoir un réacteur membranaire à fonctionnement périodiquement utilisant ces fibres catalytiques.

Ci-après suit une étude de l'état de la recherche dans les domaines mentionnés ci-dessus, à savoir des réacteurs membranaires et des catalyseurs structurés.

2.3 Réacteurs membranaires

D'un point de vue environnemental et énergétique, il est généralement reconnu que les procédés avec séparation par membrane vont s'imposer dans des applications industrielles dans un futur proche. Un réacteur membranaire tire son avantage de la séparation directe d'un ou plusieurs composés via une membrane sélectivement perméable. Cette séparation est généralement réalisée directement là où se déroule la réaction. De tels systèmes sont d'ailleurs rencontrés dans d'importantes fonctions biologiques : photosynthèse, digestion, respiration, etc. Les membranes de synthèse peuvent être classées dans la catégorie des organiques et des inorganiques. De récents intérêts se sont focalisés sur cette dernière. Ces membranes inorganiques sont composées soit de matériau finement poreux ou de films métalliques denses et fins. Dans ce dernier cas, la dissolution du gaz dans le matériau de la membrane est nécessaire lors du transport [23].

Pantazidis et al. [24] ont utilisé une membrane microporeuse de zéolithe pour la déshydrogénation oxydante du propane en propène dont la sélectivité a pu être augmentée grâce à ce moyen.

Les membranes non-poreuse sélectives à l'hydrogène les plus utilisées sont à base de palladium. Leurs performances (perméabilité et sélectivité au H_2) sont de loin supérieures à celles de SiO_2 par exemple [25, 26]. Ces membranes sont donc bien adaptées aux déshydrogénations non-oxydantes d'hydrocarbures. La configuration optimale est sans doute une structure robuste faite d'un support poreux (préférentiellement de l'acier inoxydable) recouvert d'un film mince de palladium [27], mais cette configuration ne facilite pas les échanges thermiques de part et d'autre de la membrane.

Réactions avec membrane perméable à l'hydrogène

Plusieurs tentatives ont été faites pour atteindre de hautes conversions (déshydrogénation) dépassant celles de l'équilibre [28]. En effet la suppression de l'hydrogène dans le milieu réactionnel (lit catalytique) empêche la réaction en retour d'hydrogénation et la déshydrogénation continue au-delà du point d'équilibre [27]. Plusieurs travaux ont noté une augmentation de la quantité d'oléfine obtenue, souvent supérieure à celle obtenue dans un réacteur conventionnel dans les mêmes conditions et sans membrane [25-32]. Avec des membranes à base de palladium, la plus grande augmentation de conversion rencontrée a été atteinte par Scheintuch et al. [28] qui ont obtenu un rendement en propène de 70% au lieu des 32% à l'équilibre à 550°C sur catalyseur Pd-Ru. Cependant une telle conversion n'a été possible qu'à de très grands temps de passage. Une autre étude [25] a montré, à 550°C, une augmentation du rendement en propène de 29.6% à 39.6% sans modification de la sélectivité. Ziaka et al. [32] ont utilisé une membrane sol-gel d'alumine et ont étudié son influence sur la conversion de propane et la sélectivité en propène à différentes températures. La Figure 2-13 indique que, grâce à la membrane, la conversion est augmentée d'une dizaine de pour-cent, tout comme la sélectivité du propène.

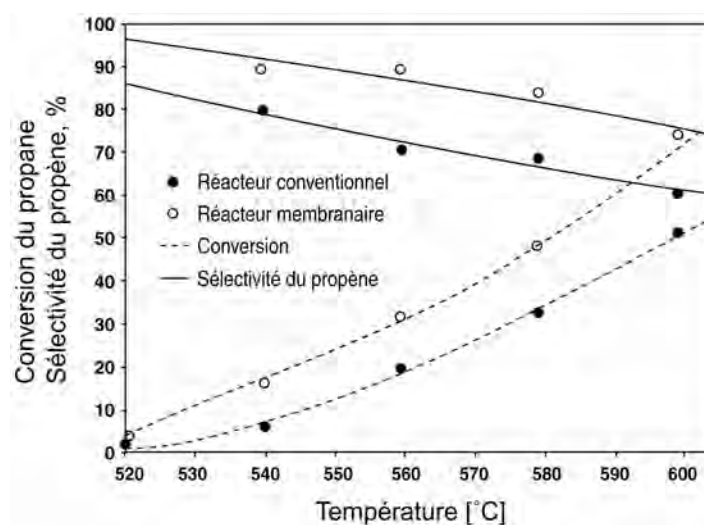


Figure 2-13 : comparaison de la conversion de propane et la sélectivité en propène avec et sans membrane à différentes températures, $\tau=2$ s, $p=2-3$ psig (0.1-0.17 bar) [32]

L'augmentation de la conversion est facilement explicable mais celle de la sélectivité l'est moins. Matsuda et al. [31] reportent qu'en quasi-absence d'hydrogène, les réactions indésirables comme l'hydroisomérisation ou l'hydrogénolyse sont supprimées. Une autre étude évoque également cet effet [26] : L'hydrogène n'étant pas disponible pour des réactions parallèles, la production de méthane, qui limite la sélectivité du propène dans un réacteur conventionnel, est nettement moins importante dans un réacteur membranaire.

Mais l'utilisation d'une membrane n'a pas que des avantages. Il est quasiment toujours reporté une détérioration plus rapide du catalyseur lié à une augmentation de la vitesse de formation de coke à sa surface [25, 28, 31]. Ceci est dû au manque d'hydrogène dans la phase gazeuse. Ce rôle du H_2 dans la formation de coke a déjà été développé au chapitre 2.1.3. Sheintuch et al. [28] proposent de garder une fraction molaire de H_2 de 2% afin de conserver son effet propice.

Mais parallèlement, vu la faible activité du catalyseur dans les réacteurs membranaires, les hautes conversions sont atteintes en augmentant soit le temps de passage, soit la température. Dans les deux cas, les réactions de craquage et d'isomérisation augmentent et la sélectivité en propène diminue [28].

L'utilisation de membranes pour les déshydrogénations industrielles ne requiert par seulement une haute perméabilité et une grande sélectivité mais demande également une stabilité thermique, mécanique et chimique particulière. De plus, l'intégration de membranes dans un réacteur n'est pas une tâche triviale [27].

Le dépassement de l'équilibre grâce à un réacteur membranaire est donc possible mais la suppression de H_2 induit une augmentation de coke se déposant sur le catalyseur. Une baisse de sélectivité du propène est aussi parfois observée.

Les membranes au palladium [23]

La perméabilité de l'hydrogène à travers un métal est un processus complexe à plusieurs étapes qui en considère trois :

- 1) Chemisorption réversible dissociative de l'hydrogène sur la surface de la membrane
- 2) Dissolution réversible de l'atome d'hydrogène de surface dans la couche de métal
- 3) Diffusion de l'hydrogène atomique dans la membrane

L'étape limitante en général est l'adsorption d'hydrogène à la surface du métal.

Les membranes commerciales ne sont pas uniquement faites de palladium mais d'un alliage de palladium avec 23% d'argent (Ag). En fait, lorsque la température est de 300°C

et la pression inférieure à 2.0 MPa, les hydrures de palladium (PdH_n) contenu dans la membrane effectuent une transition de phase provoquant une dilatation. Ainsi le palladium pur ne supporte pas beaucoup de tels changements sans se fragiliser. Le rôle de l'argent et de donner des électrons à la bande 4d du palladium tout comme le fait l'hydrogène. La transition de phase dans un alliage Pd-Ag se fait alors à une température et pression nettement plus faible.

Réacteur membranaire autotherme

Dans ce cas précis, la déshydrogénation se déroule d'un côté produisant de l'hydrogène diffusant au travers de la membrane alors que de l'autre, de l'oxygène moléculaire oxyde le perméat (H_2). Un tel système a été modélisé par Itoh [33] qui reporte que la membrane peut également jouer un rôle de catalyseur pour une ou les deux réactions. Les simulations ont montré que l'oxydation de l'hydrogène *in-situ* augmente considérablement la quantité d'hydrogène éliminé. En plus, le transfert de chaleur jusqu'à la zone de déshydrogénation au travers de la membrane peut conduire à une amélioration de la déshydrogénation.

Une autre étude (simulations) [34] conclut que le couplage de l'oxydation de l'hydrogène avec la déshydrogénation du 1-butène dans un réacteur isotherme à membrane de palladium conduit à une conversion supérieure à celle obtenue dans un réacteur conventionnel.

Le couplage de la déshydrogénation avec l'oxydation du H_2 produit, via une membrane de palladium, semble théoriquement positif mais le manque de données pratiques ne permet pas de confirmer ces simulations. Les réalisations pratiques de réacteurs membranaires autothermes sont rares. Cependant ce système semble avoir un réel avenir.

2.4 Catalyseurs structurés

Habituellement, les réacteurs catalytiques, qu'ils soient continus ou discontinus, font appel à des particules catalytiques de forme irrégulière ou régulière. Mais leur arrangement est souvent isotrope, c'est à dire que ces particules sont orientées de manière aléatoire. Cette configuration conventionnelle a quelques désavantages comme une mauvaise distribution des flux, une haute perte de charge et des salissures par production de poussières [35]. Afin d'éliminer ces problèmes, des études ont été menées afin de développer des catalyseurs structurés.

Catalyseurs monolithiques [35]

Les catalyseurs monolithiques sont des structures continues (blocs) contenant une multitude de canaux étroits en parallèle soit rectilignes ou soit en zigzags. La phase catalytique active peut être dispersée uniformément dans le monolithe (appelé monolithe à catalyseur incorporé) ou elle peut être déposée en une couche poreuse sur les parois des

canaux du monolithe (appelé monolithe catalytique « washcoat »). Le monolithe peut être en céramique ou métallique, même si l'étymologie du terme signifie « composé d'une seule pierre » en grec.

Dans de tels canaux étroits, la résistance interne à la diffusion est faible et les pertes de charge sont minimales. Grâce au flux laminaire, cette perte de charge est inférieure de deux ou trois ordres de grandeur. La distribution des flux est également optimale vu la grande régularité des canaux, de leur taille et de leur caractéristiques de surface. Ainsi, la probabilité d'apparition de points chauds par exemple est faible par rapport aux lits à garnissage aléatoire.

La première conférence mondiale sur les monolithes catalytiques a été réalisée à St-Petersbourg en 1995.

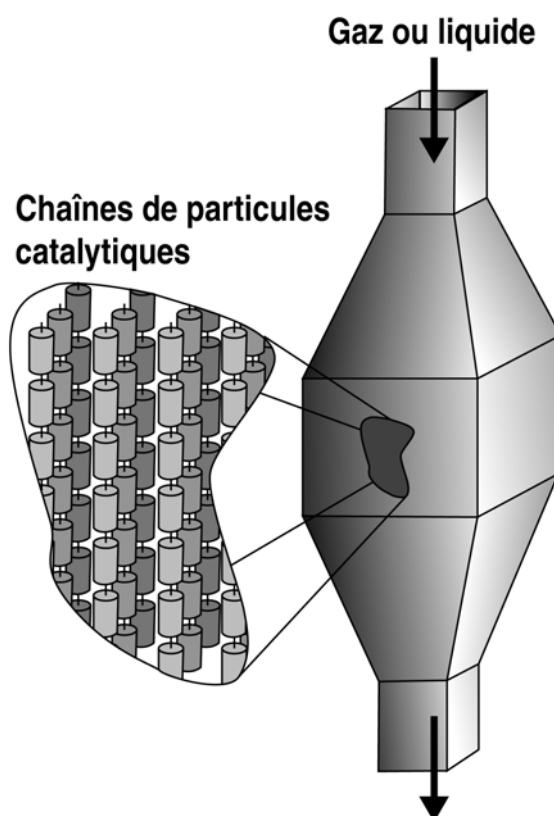


Figure 2-14 : réacteur BSR (bead-string reactor), vue éclatée des grains catalytiques cylindriques attachés en ligne [35]

Les catalyseurs monolithiques ont été utilisés dans le cadre de combustions ou dans des buts écologiques comme la post-combustion des gaz d'échappement ou l'élimination de substances nocives de gaz produits par l'industrie. Les premières voitures équipées de catalyseur sont apparues en 1975. Dix ans plus tard, 100 millions de véhicules de ce type étaient recensés aux Etats-Unis.

Mais ces catalyseurs monolithiques restent plus coûteux que leurs homologues poudreux à cause de leur fabrication.

Une variante intéressante de système structuré et donné par Calis et al. [35]. Des cylindres catalytiques sont attachés en série par un fil, cf. Figure 2-14.

Plusieurs de ces chaînes de cylindres sont installées en parallèle de manière assez compacte. Les avantages avancés sont :

- Transport de matière et de chaleur latéral possible (contrairement au monolithes)
- Turbulences créées favorisant les transferts de masse entre le catalyseur et la phase gazeuse
- Possibilité d'utiliser des particules catalytiques standard
- Sans poussières
- Pas de mal-distribution des gaz
- Possibilité de fonctionnement en tri-phasique à co- et contre-courant
- Possibilité de chauffer directement les grains catalytiques par le passage d'un courant électrique dans le fil les reliant

Catalyseurs supportés sur fibres

Dès le milieu des années 70 apparaissent des études utilisant des catalyseurs fibreux pour différentes réactions en phase gazeuse. Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'immobilisation d'enzymes sur des fibres solides poreuses ou sur des fibres creuses (« hollow fibers »). L'avantage des supports fibreux est de pouvoir être disposé dans de multiples arrangements incluant la forme coupée en petits morceaux, en longs filaments ou sous forme tressée [36]. Par ailleurs, la très petite taille des filaments permet d'éliminer la limitation des réactions par le transfert de matière. Cependant, un usage à grande échelle dans l'industrie n'a jamais été rencontré dans la littérature.

Zlochower [37] reporte que des supports conventionnels (grains ou monolithes) présentent quelques désavantages lors de leur utilisation automobile. Les garnissages de grains catalytiques tendent à augmenter la surpression en amont de l'échappement et doivent être tenus en place par un quelconque moyen. Les systèmes monolithiques laissent plus facilement passer les gaz mais coûtent cher et sont susceptibles de subir des dommages mécaniques et thermiques. Un système facile et bon marché à produire et à utiliser est donc nécessaire, avec une grande surface spécifique. L'utilisation de fibres à base de borosilicates imprégnées de platine ont permis d'oxyder le CO, l'éthylène et le propane contenu dans les gaz d'échappement en utilisant moins de catalyseur.

Dans quelques-unes des premières études sur fibres catalytiques, des filaments de soie ont été utilisés (1959) comme support pour le platine ou le palladium pour la réduction d'aromatiques et de composés nitro aliphatiques. Par la suite, des fibres de nylon, carbone ou de verre ont été utilisées [36].

Plusieurs études ont été menées sur des catalyseurs de fibres de carbone [38-41]. Mais dans chaque cas, seule l'influence du support sur l'activité ou les sélectivités a été étudiée. Aucune étude relative à la disposition des fibres dans le réacteur ou sur l'hydrodynamique n'est disponible.

Divers travaux ont été effectués sur fibres de verre poreuses (silice, alumine, borosilicates, etc.). Kiwi-minsker et al. [42] ont étudié l'oxydation totale de CO et d'hydrocarbures sur des fibres de verre. Il s'agit aussi par exemple de la réduction d'oxydes d'azote [43], de la combustion de propane et de gaz naturel [44] ou de méthane [45], de la dégradation de phénol [46], de l'hydrogénation d'éthylène [47] ou d'acétylène [48] et de l'oxydation de CO [49]. Mais à nouveau, dans aucun cas, l'influence de la structure géométrique du lit sur l'hydrodynamique n'a été étudiée.

Kiwi-Minsker et al. [50] ont aussi exploité de telles fibres de verre pour des réactions à phases multiples.

Neyestanaki et Lindfors ont oxydé du propane et du méthane sur des fibres de silice imprégnées d'oxydes de cobalt et nickel (activés au platine) et de métaux nobles (Pt, Pd). Les fibres étaient sous la forme de tresses dont la largeur de la maille ne dépassait pas 0.8 mm. Mais l'orientation de ces fibres n'est pas clairement définie, si ce n'est qu'il est indiqué que d'une manière générale, leur densité (par compression) est déterminante pour la performance réactionnelle.

Schleppy et Shah [51] ont réduit des oxydes d'azote par le CO et H₂ sur des catalyseurs de Pt-Ru supportés sur fibres de verre. Ici, il est précisé que le catalyseur a été fabriqué à partir de pièces de tissus tressées découpées en disques de 2.3 cm de diamètre puis installés perpendiculairement à la direction du flux dans le réacteur tubulaire, les uns sur les autres. Les filaments élémentaires avaient un diamètre d'environ 10 µm et une surface spécifique de 52 m²/g. Les performances d'un tel système correspondaient à celles de supports classiques.

Selon un concept analogue, des supports métalliques ont aussi été exploités. Monnerat et al. [52] ont utilisé des grilles métalliques pour former un catalyseur structuré à base de nickel utilisé à la production d'hydrogène par craquage du méthane.

En conclusion, le domaine des catalyseurs fibreux est loin d'avoir été complètement exploré, notamment du point de vue de la structure macroscopique des filaments, c'est-à-dire relatif à la disposition des fibres dans le réacteur. La chimie de préparation des fibres

catalytiques a cependant une certaine expérience, même si aucune déshydrogénation du propane n'a été rencontrée sur ce support.

L'optimisation de l'écoulement grâce à un lit fibreux n'est pas un thème vraiment abordé dans la littérature. Ce type de lit structuré doit apporter certains avantages des monolithes tout en restant économique, flexible et simple à l'usage. La présente étude va donc, entre autre, aborder ce sujet dans le but d'apporter de nouvelles solutions aux problèmes de la catalyse hétérogène. L'idée de former un lit micro-structuré par la juxtaposition de filaments catalytiques en parallèle est réellement novatrice et a d'ailleurs fait l'objet d'un brevet européen basé sur ce travail.

2.5 Références bibliographiques

1. P. Eisele and R. Killpack, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ©2000 Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000.
2. G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. Wiley-Vch, volume 5, 1997.
3. J. D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, 1970.
4. M. Fathi, R. Lodeng, E. S. Nilsen, B. Silberova, and A. Holmen, Short Contact Time Oxidative Dehydrogenation of Propane, *Catalysis Today*, **64**, 113-120 (2001).
5. V. P. Vislovskiy, T. E. Suleimanov, M. Y. Sinev, Y. P. Tulenin, L. Y. Margolis, and V. Cortés Corberan, On the Role of Heterogeneous and Homogeneous Processes in Oxidative Dehydrogenation of C3-C4 alkanes, *Catalysis Today*, **61**, 287-293 (2000).
6. A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, and I. A. Vasalos, Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadium Oxide Based Catalysts. Effect of Support and Alkali Promoter, *Catalysis Today*, **61**, 333-341 (2000).
7. A. Kubacka, E. Wloch, B. Sulikowski, R. X. Valenzuela, and V. Cortés Corberan, Oxidative Dehydrogenation of Propane on Zeolite Catalysts, *Catalysis Today*, **61**, 343-352 (2000).
8. P. Biloen, F. M. Dautzenberg, and W. M. H. Sachtler, Catalytic Dehydrogenation of Propane to Propene over Platinum and Platinum-Gold Alloys, *J Catal*, **50**, 77-86 (1976).

-
9. I. B. Yarusov, E. V. Zatolokina, N. V. Shitova, A. S. Belyi, and N. M. Ostrovskii, Propane Dehydrogenation over Pt-Sn Catalysts, *Catalysis Today*, *13*, 655-658 (1992).
 10. M. C. Hobson, S. L. Goresh, and G. P. Khare, A Mössbauer Spectroscopy Study of Platinum-Tin Reforming Catalysts, *J Catal*, *142*, 641-654 (1993).
 11. O. A. Barias, A. Holmen, and E. A. Blekkan, Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements, *J Catal*, *158*, 1-12 (1996).
 12. E. L. Jablonski, A. A. Castro, O. A. Scelza, and S. R. de Miguel, Effect of Ga Addition to Pt/Al₂O₃ on the Activity, Selectivity and Deactivation in the Propane Dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, *183*, 189-198 (1999).
 13. H. P. Rebo, E. A. Blekkan, L. Bednarova, and A. Holmen, Deactivation of Pt-Sn Catalyst in Propane Dehydrogenation, *Stud Surf Sci Catal*, *126*, 333-340 (1999).
 14. S. D. Jackson, J. Grenfell, M. I. M., and G. Webb, Carbonaceous Deposits Associated with Propane Dehydrogenation over a Pt/Alumina Catalyst, *Symposium on Coke Formation and Mitigation, 210th National Meeting, American Chemical Society, Chicago, IL, August 20-25*, 628-630 (1995).
 15. G. Webb, I. M. Matheson, S. D. Jackson, and J. Grenfel, An Isotope Labelling Study of the Deactivation of a Pt/alumina Catalyst Used for Propane Dehydrogenation, *Catalyst Deactivation, Studies in Surface Science and Catalysis*, *88*, 297-304 (1994).
 16. M. Larsson, B. Andersson, O. A. Barias, and A. Holmen, The Use of the H₂-D₂ Equilibrium Reaction as a Probe Reaction to Study the Deactivation on Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts during Propane Dehydrogenation, *Catalyst Deactivation, Studies in Surface Science and Catalysis*, *88*, 233-240 (1994).
 17. S. D. Jackson, J. Grenfell, I. M. Matheson, S. Munro, R. Raval, and G. Webb, Deactivation and Regeneration of Alkanes Dehydrogenation Catalysts, *Stud Surf Sci Catal*, *111*, 191-198 (1997).
 18. M. Larsson, N. Henriksson, and B. Andersson, Estimation of Reversible and Irreversible Coke by Transient Experiments, *Stud Surf Sci Catal*, *111*, 673-680 (1997).
 19. P. Praserttham, T. Mongkhonsi, S. Kunatippapong, B. Jaikaew, and N. Lim, Determination of Coke Deposition on Metal Active Sites of Propane Dehydrogenation Catalysts, *Stud Surf Sci Catal*, *111*, 153-158 (1997).

-
20. O. A. Barias, A. Holmen, and E. A. Blekkan, Propane Dehydrogenation over Supported Platinum Catalysts: the Influence of Tin on the Coking Properties, *Catalyst Deactivation, Stud Surf Sci Catal*, 88, 519-524 (1994).
 21. O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, Filamentous Catalytic Beds for the Design of Membrane Micro-Reactor: Propane Dehydrogenation as a Case Study, *Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Engineering (IMRET 5)*, W. Ehrfeld, Ed., Springer, Berlin, 2001.
 22. O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, Novel Membrane Reactor with Filamentous Catalytic Bed for Propane Dehydrogenation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, submitted (2001).
 23. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, and S. Kaliaguine, Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 1036-1060 (1991).
 24. A. Pantazidis, J. A. Dalmon, and C. Mirodatos, Oxidative Dehydrogenation of Propane on Catalytic Membrane Reactors, *Catalysis Today*, 25, 403-408 (1995).
 25. J. P. Collins, R. W. Schwartz, R. Sehgal, T. L. Ward, C. J. Brinker, G. P. Hagen, and C. A. Udovich, Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4398-4405 (1996).
 26. H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, and R. Leysen, Membrane Performance: the Key Issue for Dehydrogenation Reaction in a catalytic Membrane Reactor, *Catalysis Today*, 56, 3-11 (2000).
 27. P. Quicker, V. Höllein, and R. Dittmeyer, Catalytic Dehydrogenation of Hydrocarbons in Palladium Composite Membrane Reactors, *Catalysis Today*, 56, 21-34 (2000).
 28. M. Sheintuch and R. M. Dessau, Observation, Modeling and Optimization of Yield, Selectivity and Activity during Dehydrogenation of Isobutane and Propane in a Pd Membrane Reactor, *Chemical Engineering Science*, 51, No 4, 535-547 (1996).
 29. R. Zhao, R. Govind, and N. Itoh, Studies on Palladium Membrane Reactor for Dehydrogenation Reaction, *Separation Science and Technology*, 25 (13-15), 1473-1488 (1990).
 30. H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten, and R. Leysen, Dehydrogenation of Propane Using a Packed-bed Catalytic Membrane Reactor, *Aiche J.*, 43 no. 7, 1819-1827 (1997).

-
31. T. Matsuda, I. Koike, N. Kubo, and E. Kikuchi, Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene in a Palladium Membrane Reactor, *Applied Catalysis A: General*, 96, 3-13 (1993).
 32. Z. D. Ziaka, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis, A High Temperature Catalytic Membrane Reactor for Propane Dehydrogenation, *Journal of Membrane Science*, 77, 221-232 (1993).
 33. N. Itoh, Simulation of Bifunctional Palladium Membrane Reactor, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, 81-87 (1990).
 34. N. Itoh and R. Govind, Development of a Novel Oxidative Palladium Membrane Reactor, *AIChE Symp. Ser.*, 85 (268), 10-17 (1989).
 35. A. Cybulski and A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, Inc., 1998.
 36. T. F. Cooke, Fibers as Supports for Catalysts: a Survey of the Literature, *Journal of Polymer Engineering*, 9, no 1, 1-22 (1990).
 37. D. M. Nicholas, Y. T. Shah, and I. A. Zlochower, Oxidation of an Automobile Exhaust Gas Mixture by Fiber Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 15, no 1, 29-35 (1976).
 38. M. V. Landau, S. B. Kogan, D. Tavor, M. Herskowitz, and J. E. Koresh, Selectivity in Heterogeneous Catalytic Processes, *Catal. Today*, 36, 497-510 (1997).
 39. J. Muniz, G. Marban, and A. B. Fuertes, Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO over Polyarylamide-Based Carbon Fibers, *Appl. Catal., B*, 23, 25-35 (1999).
 40. C. Park, N. M. Rodriguez, and R. T. K. Baker, Use of Graphite Nanofibers as a Novel Catalyst Support Medium for Hydrogenation Reactions, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 454, 21-26 (1997).
 41. H. Jin, S. E. Park, J. M. Lee, and S. K. Ryu, The Shape-Selectivity of Activated Carbon Fibers as a Palladium Catalyst Support, *Carbon*, 34, 429-431 (1996).
 42. L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, B. Siebenhaar, and A. Renken, Glass Fiber Catalysts for Total Oxidation of CO and Hydrocarbons in Waste Gases, *Catal. Today*, 54, 39-46 (1999).
 43. V. V. Barelko, I. A. Yuranov, A. V. Cherashev, A. P. Khrushch, V. A. Matyshak, T. I. Khomenko, O. N. Sil'chenkova, and O. V. Krylov, Reduction of nitrogen

- oxides on the catalysts based on glass- fiber amorphous mixtures doped with of metals or their oxides, *Dokl. Akad. Nauk*, 361, 485-488 (1998).
44. A. K. Neyestanaki and L. E. Lindfors, Catalytic combustion of propane and natural gas over silica- fiber supported catalysts, *Combust. Sci. Technol*, 110, 303-320 (1995).
 45. D. L. Trimm and C.-W. Lam, The Combustion of Methane on Platinum-Alumina Fiber Catalysts. II. Design and Testing of a Convective-Diffusive Type Catalytic Combustor, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1731-1739 (1980).
 46. V. Brezova, A. Blazkova, M. Breznan, P. Kottas, and M. Ceppan, Phenol Degradation on Glass Fibers with Immobilized Titanium Dioxide Particles, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 60, 788-794 (1995).
 47. W. Tan, S. Peng, and C. Tan, Study of Ethylene Hydrogenation on Fibrous Catalyst by Nonsteady State-Steady State Technique, *Cuihua Xuebao*, 8, 80-86 (1987).
 48. W. Tan, S. Peng, and C. Tan, Acetylene Hydrogenation on Palladium-Alumina Fiber Catalyst, *Shiyou Huagong*, 15, 671-677 (1986).
 49. D. M. Nicholas and Y. T. Shah, Carbon Monoxide Oxidation over a Platinum-Porous Fiber Glass Supported Catalyst, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 15, 35-40 (1976).
 50. L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, V. Höller, and A. Renken, Supported Glass Fibers Catalysts for Novel Multi-Phase Reactor Design, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4785-4790 (1999).
 51. R. Schleppey Jr and Y. T. Shah, Reduction of Nitric Oxides on Fiber Glass, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 15 no. 3, 172-176 (1976).
 52. B. Monnerat, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, Hydrogen Production by Cracking of Methane over Nickel Gauze under Periodic Operation, *Chem. Eng. Sci.*, in press (2000).

3

Appareillages et méthodes

L'installation est composée d'une rampe d'alimentation des gaz, d'un espace réservé aux différents réacteurs et d'une zone d'analyse. Le fabricant, le type et les spécificités des appareils et produits utilisés sont donnés en annexe à la fin de ce document.

Deux catégories de réacteurs ont été utilisées. Un type conventionnel fait d'un tube de quartz ou d'acier inoxydable et un autre comprenant une ou plusieurs membranes perméables à l'hydrogène. L'installation est contrôlée par une interface électronique gérée informatiquement (LabView®).

Le schéma de l'installation est donné à la Figure 3-1. Toute la tubulure est en acier inoxydable d'un diamètre extérieur de 1/8'' ($\cong 3.2$ mm).

3.1 Alimentation

Les gaz utilisés sont l'azote, l'air (atmosphérique), le propane, l'hydrogène et l'argon (puretés : cf. annexes à la fin de ce document). Les gaz passent initialement par un détendeur (4, sur la Figure 3-1) stabilisant leur pression entre 2 et 5 bar. Leurs flux sont ensuite régulés par cinq contrôleurs de débit massique (MFC) (5) directement connectés à l'interface LabView®, (cf. chapitre 3.4). Chaque flux est envoyé sur une rampe de vannes 3 voies (2) qui les répartit en deux flux d'alimentation : le flux alimentant la zone centrale du réacteur et le flux alimentant la partie extérieure du réacteur ou le by-pass. A ce stade, un capteur de pression différentiel (11) permet d'ajuster les deux pressions d'alimentation à une valeur identique via la vanne (9).

Les deux flux sont envoyés sur une vanne 4 voies commandée par l'interface LabView®. Ainsi, en commutant cette vanne, il est possible d'inverser les deux flux alimentant chacun une zone du réacteur. Ceci a un intérêt lors du fonctionnement périodique du réacteur où l'inversion se fait cycliquement.

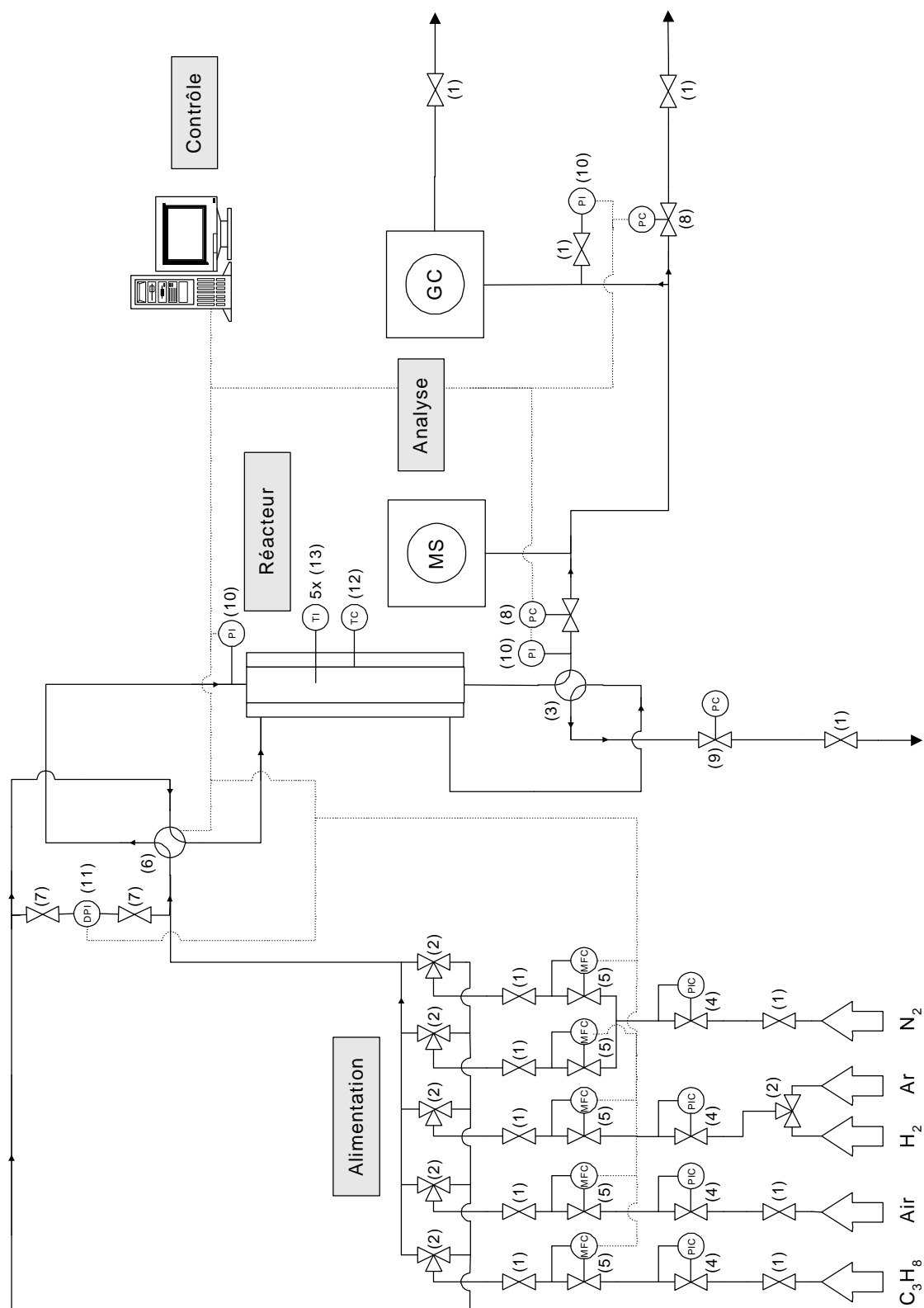


Figure 3-1 : Schéma de l'installation pour la déshydrogénation du propane

Légende de la Figure 3-1 :

- | | |
|----------------------------------|---|
| (1) Vanne 2 voies manuelle | (8) Vanne progressive électrique |
| (2) Vanne 3 voies manuelle | (9) Vanne à aiguille manuelle |
| (3) Vanne 4 voies manuelle | (10) Indicateur de pression piézo-électrique |
| (4) Détendeur | (11) Indicateur de pression différentielle piézo-électrique |
| (5) Contrôleur de débit massique | (12) Contrôleur de température du four |
| (6) Vanne 4 voies magnétique | (13) Thermocouples |
| (7) Vanne 2 voies magnétique | |

3.2 Réacteurs

Tous les réacteurs sont tubulaires à lit fixe et fonctionnent en continu. Un réacteur en acier inoxydable de taille supérieure a été utilisé pour les mesures de distribution de temps de séjour. Un réacteur conventionnel en quartz a été conçu pour les déshydrogénations sans membrane et finalement deux réacteurs membranaires ont été développés pour les mesures avec paroi perméable à l'hydrogène.

3.2.1 Réacteurs tubulaires conventionnels

Un réacteur tubulaire destiné aux déshydrogénations sans membrane a été utilisé. Il est constitué d'un tube de quartz aux dimensions suivantes :

Hauteur	680 mm
Diamètre intérieur	6 mm
Diamètre extérieur	8 mm

Aux deux extrémités ont été placées deux unions Swagelok 8mm-1/8'' en inox (côté 8 mm : férules en PTFE, côté 1/8'' : férules en inox). Un schéma de ce réacteur est présenté à la Figure 3-2.

Avec ce réacteur, les vannes 4 voies permettent de faire passer une des deux alimentations dans le by-pass. Ceci autorise la mise du réacteur sous inerte ou sous réactifs de manière très rapide, sans variations de pression.

Le catalyseur est placé dans le tube entre deux coussins de laine de quartz afin de le maintenir dans sa position et de préparer hydrodynamiquement le flux de gaz avant l'entrée dans le catalyseur.

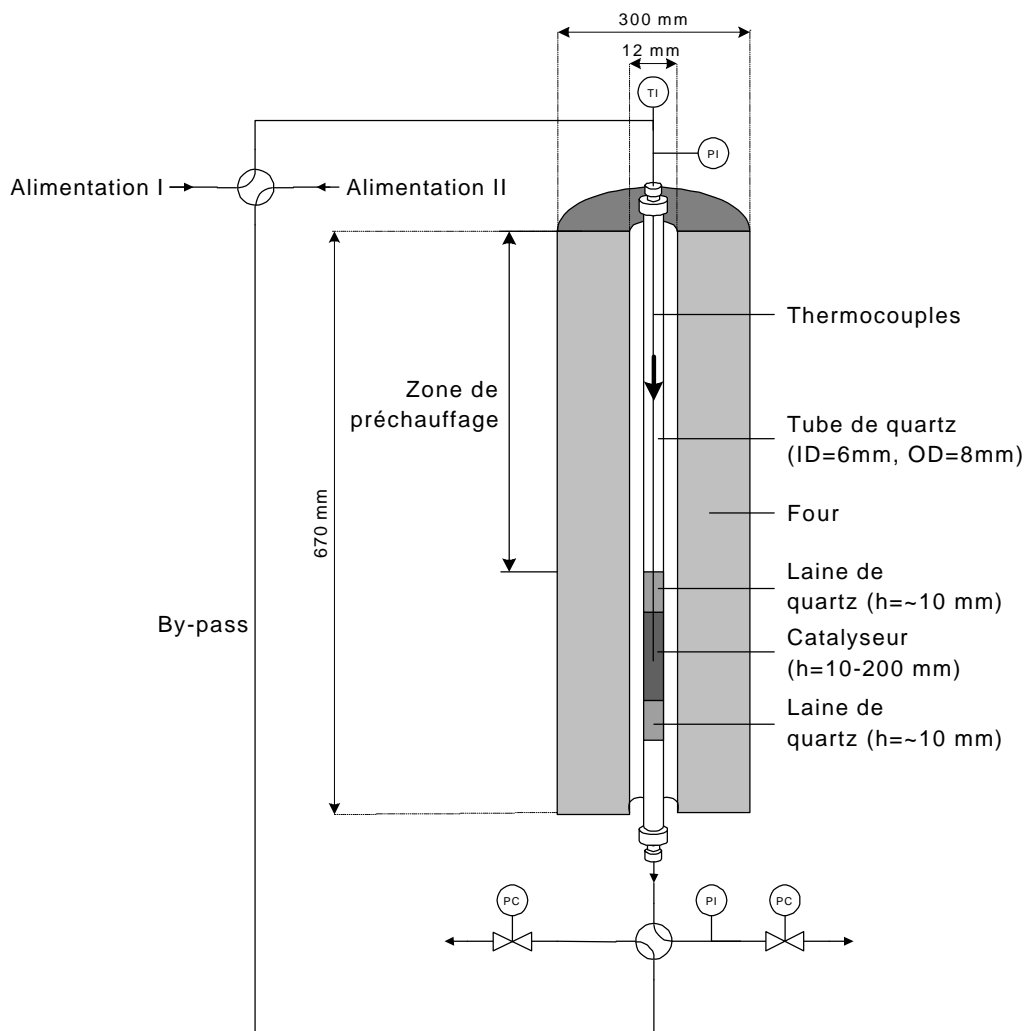


Figure 3-2 : Schéma du réacteur conventionnel pour la déshydrogénation du propane

Un ou plusieurs thermocouples ($d = 0.5 \text{ mm}$) sont introduits dans le lit par le haut au moyen d'un té 1/8'' où est utilisé une férule en Vespel percée d'un ou plusieurs trous de 0.5 mm pour faire l'étanchéité entre les thermocouples et le raccord inox.

Un four mono-bloc 3 zones assure le chauffage uniforme du réacteur.

Réacteur tubulaire pour les mesures de DTS

Ce réacteur tubulaire est une variante en acier inoxydable. Il a les dimensions suivantes :

Hauteur	230 mm
Diamètre intérieur	15 mm
Diamètre extérieur	18 mm

Aux deux extrémités de ce tube ont été placées deux unions Swagelok 18 mm-1/8'' (côté 18 mm : férules remplacées par un O-ring, côté 1/8'' : férules en inox). Elles ont été préparées spécialement afin d'être les plus compactes possible en supprimant tous les volumes morts. Cette condition est nécessaire à l'obtention de courbes de distribution de temps de séjour ne dépendant que du garnissage du réacteur. La vanne 4 voies en amont du réacteur (cf. Figure 3-1) a été connectée ensuite directement au raccord 18mm-1/8'' afin de limiter encore les volumes morts.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Aucune installation de chauffage n'a donc été utilisée dans ce cas.

3.2.2 Réacteurs membranaires

Les réacteurs membranaires sont basés sur le même principe de fonctionnement que le réacteur conventionnel mais possèdent une deuxième zone réactionnelle séparée de la première par la membrane perméable à l'hydrogène. Un schéma représentant un réacteur membranaire est présenté à la Figure 3-3. Comme deux types de membranes ont été utilisés, leur représentation sur cette figure a été simplifiée mais sera développée plus loin dans ce chapitre.

Les deux zones réactionnelles sont donc formées par deux tubes concentriques. Le central est constitué par la membrane et le plus grand est en quartz. Ils sont réunis en leurs extrémités par deux té spécialement préparés (types de férules décrits plus loin dans ce chapitre). Les deux alimentations convergent vers le premier té et les gaz circulent ensuite à co-courant dans la zone I et II.

Le chauffage est cette fois assuré par une bande chauffante enroulée autour du tube en quartz.

Les dimensions a et b sont données ci-après car elles dépendent de la membrane utilisée.

Les membranes sont composées de palladium et de 23% d'argent (Johnson Matthey et Brandenberger SA, Zürich, Suisse) avec une épaisseur de 70 μm . Elles sont relativement fragile mécaniquement (déchirures) et se manipulent avec les précautions suivantes :

- Avant le premier usage, poncer légèrement la membrane avec du papier émeri (grain 1200).
- Un traitement à 500°C sous vide pendant deux heures peut être effectué avant l'abrasion.
- Interdire le contact avec des poisons comme des sulfures ou des hydrocarbures insaturés présents dans certaines pompes ou composants d'étanchéité. Eviter absolument les contacts avec les doigts (graisse). Sinon, nettoyer à l'acétone.
- Chauffer et refroidir lentement (300°C/h) sous inerte.

- Réaliser les tests de perméabilité au-dessus de 300°C afin d'empêcher les « poisons » d'adhérer à la membrane.
- Une réactivation de la membrane peut être effectuée par un traitement à l'air à 400-500°C pendant quelques heures. La température de 400°C est au-dessus du point où AgO devient stable et en dessous de la température de décomposition du PdO. De cette manière, les poisons sont brûlés et la surface active est restructurée (là où un enrichissement en argent s'est produit)
- Refroidir la membrane en absence d'hydrogène (après une purge à l'inerte de 30 min) car l'absorption de H₂ peut créer un stress du matériau à plus basse température et réduire la durée de vie de la membrane.

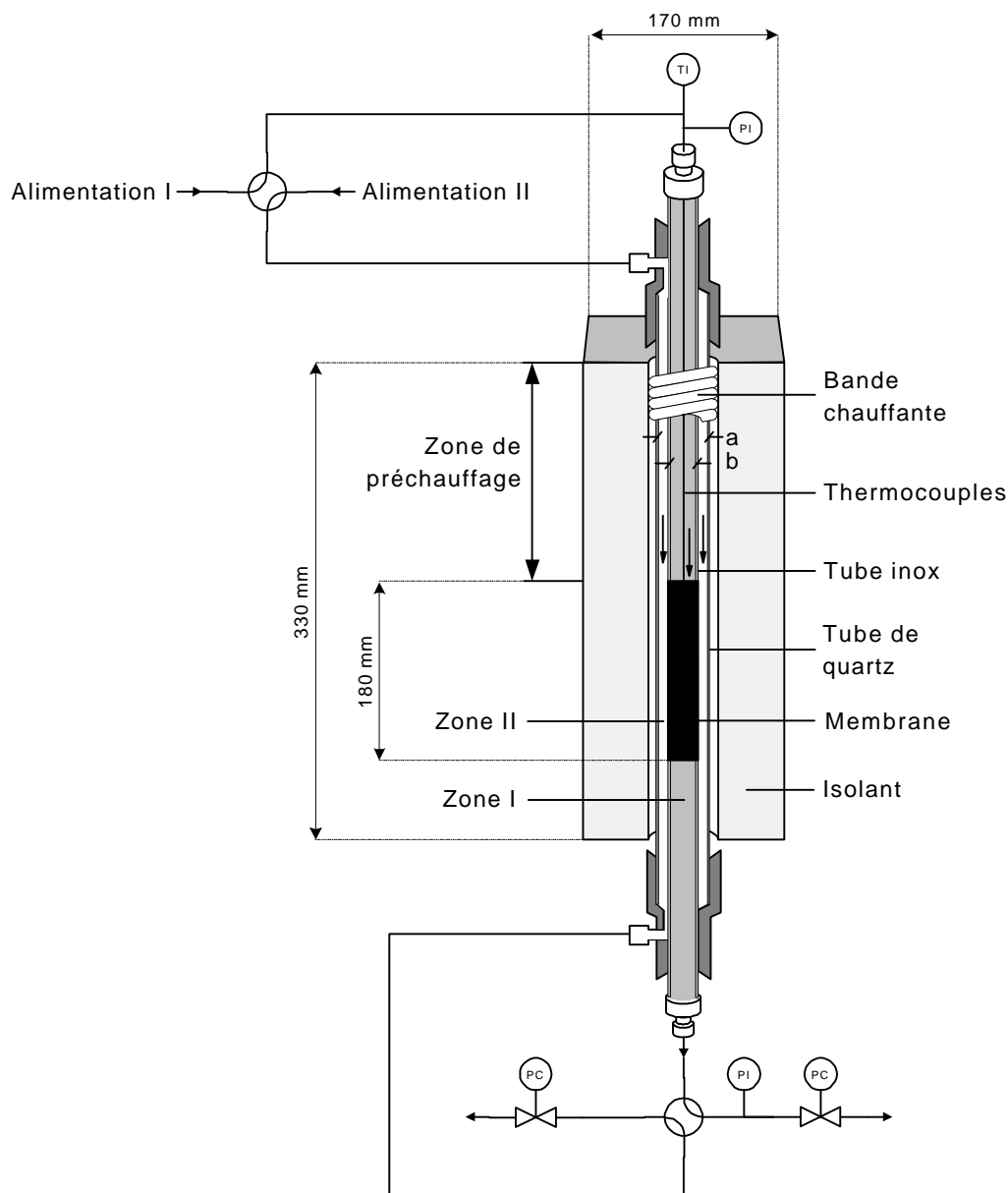


Figure 3-3 : Schéma d'un réacteur membranaire comprenant les zones réactionnelles I & II

Membrane multitubulaire

Un système membranaire composé de 16 tubes a été construit. Chacun de ces 16 tubes membranaires a un diamètre extérieur de 1.6 mm. Cette configuration a pour but de fournir une grande surface d'échange entre la zone I & II. Cela correspond à une surface spécifique de $2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Un schéma et une photographie de cette construction sont présentés à la Figure 3-4 et Figure 3-5.

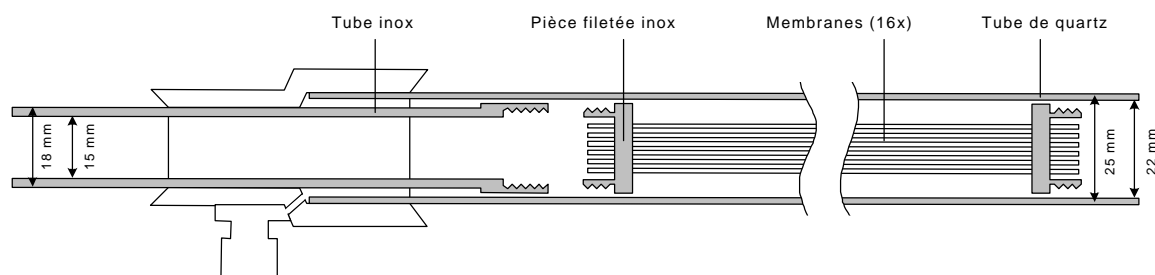


Figure 3-4 : Schéma du réacteur membranaire multitubulaire

Les paramètres a et b de la Figure 3-3 sont :

a=25 mm, épaisseur de paroi=1.5 mm, férules remplacées par un O-ring

b=18 mm, épaisseur de paroi=1.5 mm, férules remplacées par un O-ring

Mais dans ce cas, il n'est pas possible d'installer le catalyseur fibreux dans la zone II car elle contient des zones inaccessibles.

Les 16 tubes membranaires ont été brasés ensemble à leurs extrémités (brasure XUPER 1020 XFC, fusion à 620-660°C, de Eutectic+Castolin) sur une pièce filetée. Cette pièce est connectable sur un tube taraudé prolongeant la membrane des deux côtés. Le tout est donc ainsi insérable dans le tube externe en quartz.

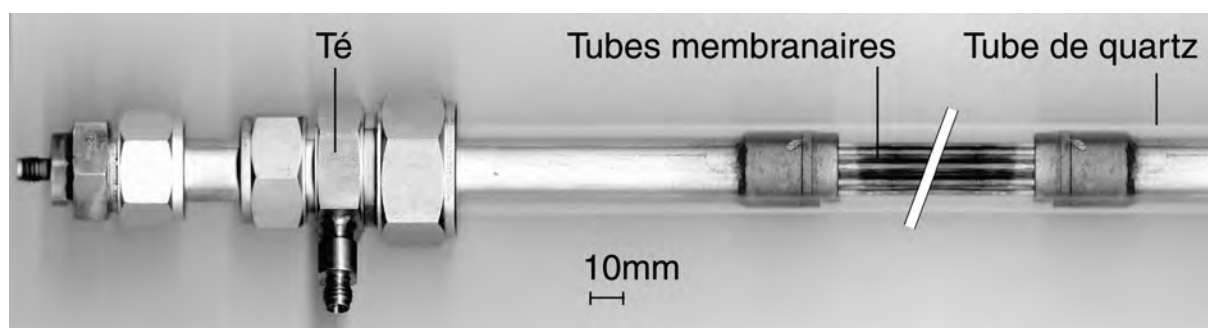


Figure 3-5 : Photographie du réacteur membranaire multitubulaire

Membrane monotubulaire

Afin de pouvoir installer n'importe quel catalyseur dans la zone II, un réacteur monotubulaire a été développé, Figure 3-6. La membrane a un diamètre extérieur de 6.14 mm et un diamètre intérieur de 6 mm. Cette configuration donne $670 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de membrane, ce qui réduit la capacité du système à extraire l'hydrogène d'une zone à l'autre.

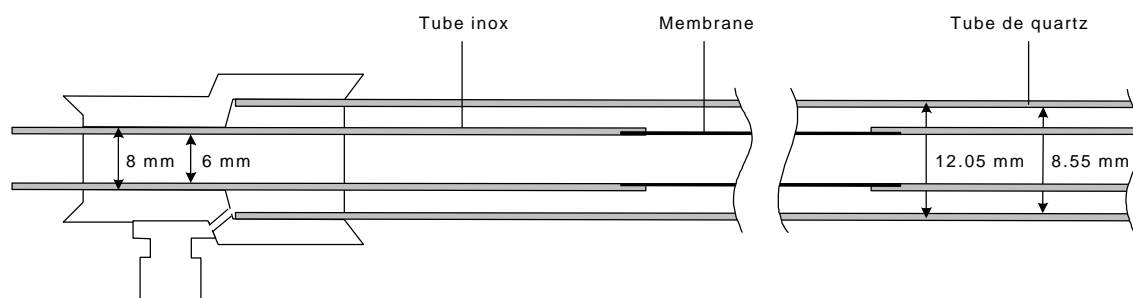


Figure 3-6 : Schéma du réacteur membranaire monotubulaire comprenant les zones réactionnelles I & II

La membrane est directement brasée sur deux tubes inox. Cette construction est beaucoup plus facile à l'usage.

Les paramètres a et b de la Figure 3-3 sont :

a = 12.05 mm, épaisseur de paroi = 1.75 mm, férules en PTFE

b = 8 mm, épaisseur de paroi = 1 mm, férules en PTFE

Ainsi, les volumes des zones I & II sont très proches :

Zone I : 5.09 cm^3 (h=180 mm)

Zone II : 5.13 cm^3 (h=180 mm)

3.3 Analyse

3.3.1 Produits de réaction

Les produits de réaction sont tous analysés par chromatographie en phase gazeuse (HP 6890 Series) dans une seule colonne sur TCD :

Colonne :	Capillaire, Supelco Carboxen 1010, 30 m, 530 μm
Gaz porteur :	Hélium
Détecteur :	TCD, 280°C, flux de référence 20 Nml/min, « makup » 3.6 Nml/min
Injection :	Par boucle d'injection sur vanne 6 voies, volume 0.25 ml, purgée pendant 30 s

L'hydrogène, l'oxygène-azote (non séparés), le monoxyde de carbone, le méthane, le dioxyde de carbone, l'éthène, l'éthane, le propène et le propane sont analysés (Figure 3-7). L'eau est séparée mais difficilement intégrable à cause du fort « tailing » du pic. Et sa présence est très faible lors d'une déshydrogénation.

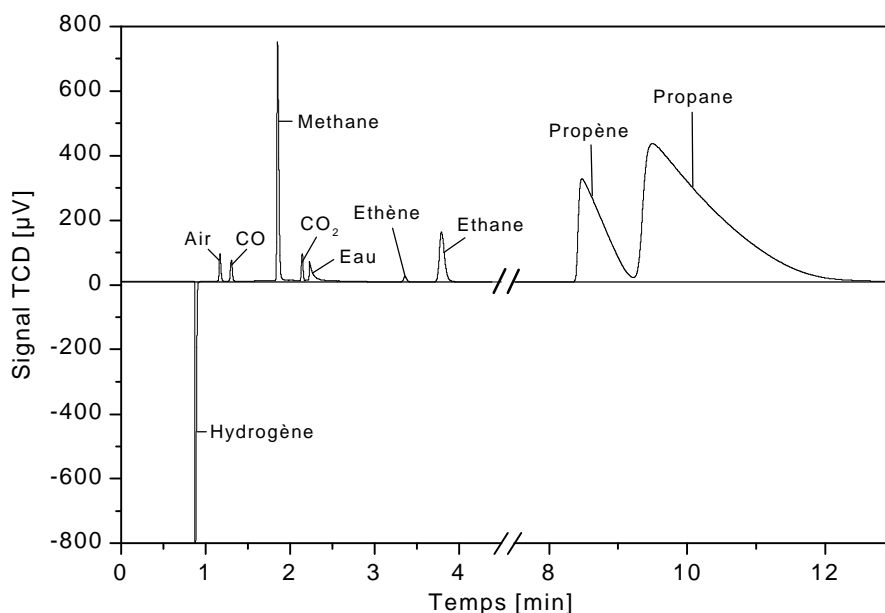


Figure 3-7 : Exemple de chromatogramme sur Supelco Carboxen 1010, échantillon : 28.6% H₂, 1.33% air, 0.014% CO, 2.8% méthane, 0.20% CO₂, 0.127% éthène, 2.25% éthane, 14.9% propène, 52.0% propane*

* la somme des fractions molaires n'est pas égale à 100% (=102.2%) à cause d'une légère variation de calibrage, principalement sur le propane, mais l'ordre de grandeur est tout à fait acceptable.

La durée d'analyse est de 17 minutes, y compris le temps nécessaire pour le retour de la température du four à la valeur initiale. La Figure 3-8 indique les consignes de température et de flux d'éluant au cours de l'analyse.

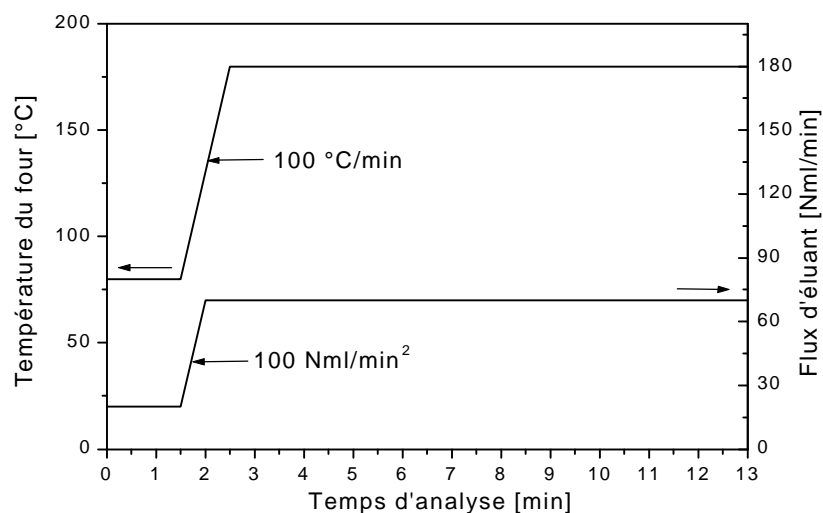


Figure 3-8 : rampes et valeurs stationnaires des consignes de température et de flux d'éluant lors de l'analyse GC.

Lors de l'analyse d'un mélange CO_2 – air, le temps d'analyse est de 5 minutes.

Les courbes de calibrage des différents composés sont données en annexe à la fin de ce document.

3.4 Automatisation

3.4.1 Interface informatique

L'appareillage est commandé informatiquement par une interface LabView®. Les parties pilotées de l'installation (présentée à la Figure 3-1) sont :

- Le capteur de pression en aval du réacteur
- Le capteur de pression différentiel
- La vanne progressive en aval du réacteur
- Les contrôleurs de débit massique (MFC)
- La vanne 4 voies en amont du réacteur
- Les températures
- Diverses vannes «tout ou rien»

En outre, sont automatisés :

- Le lancement périodique d'analyses GC
- L'enregistrement de données comme les températures, les pressions, la position de vannes, les alertes, les consignes de réglage et les débits

La Figure 3-9 présente le panneau de contrôle. Les vannes 2 et 4 voies du schéma sont des boutons. Une pression sur l'un d'eux change la position de la vanne physiquement. Les vannes 3 voies du schéma sont, dans la réalité, commutables manuellement.

Une régulation PID permet d'ajuster la pression dans le réacteur quel que soit le débit de gaz. Les paramètres du régulateur PID sont :

Bande proportionnelle	20%
τ_i	4.2s
τ_D	1.2s

Ces paramètres ont été déterminés par la réponse à un saut indiciel [1].

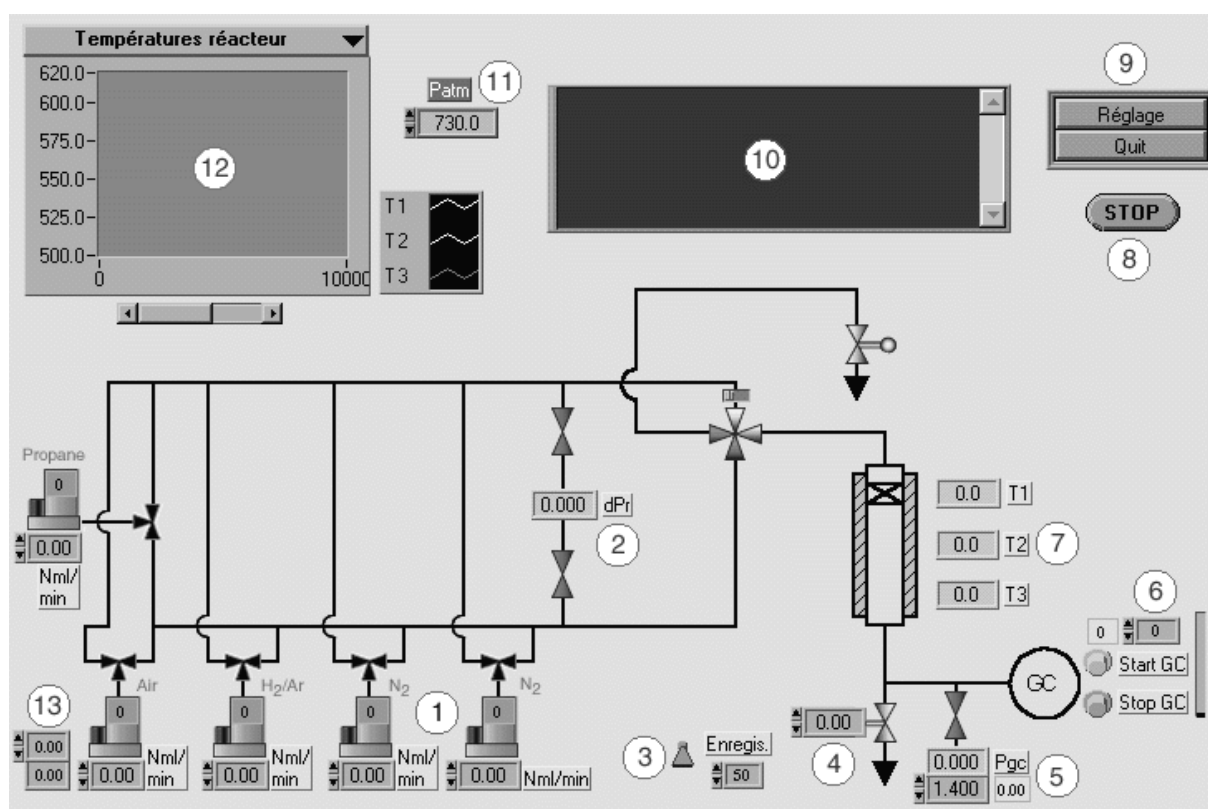


Figure 3-9 : panneau de contrôle de l'installation (LabView®)

Légende de la Figure 3-9 :

- ① Contrôle des débits de gaz en introduisant directement la valeur désirée en Nml/min. Le calibrage est introduit dans le programme LabView®. Dès que le maximum du MFC est dépassé, un signal est émis et la valeur de 0 est substituée.

- ② Indication de la différence de pression entre les deux alimentations.
- ③ Active ou désactive l'enregistrement en continu sur le disque des paramètres du système (températures, pressions, alarmes, etc.). Le nombre à droite de l'interrupteur définit la fréquence de ces enregistrements.
- ④ Position de la vanne progressive (0%=fermée, 100%=ouverte). Cette valeur peut être entrée manuellement ou ajustée par le régulateur PID.
- ⑤ Indication de la pression absolue du réacteur & GC. La valeur en dessous est la consigne de pression utilisée par le régulateur PID.
- ⑥ Système de lancement automatique d'analyses GC. Les deux boutons permettent de lancer et d'arrêter les analyses manuellement. L'introduction d'une valeur (minutes) dans la cellule de droite permet de lancer automatiquement des analyses avec une fréquence correspondante. La petite cellule de gauche est décrite au point 13.
- ⑦ Indication des températures (dans le lit catalytique par exemple).
- ⑧ Interrompt le réglage automatique.
- ⑨ Démarre le réglage automatique de la pression ou quitte le programme.
- ⑩ Ecran de texte signalant l'alarme (pression dans le système trop élevée) ou divers événements (lancement de GC, début de réglage automatique, etc.)
- ⑪ Introduction de la pression atmosphérique afin de convertir la pression relative en pression absolue.
- ⑫ Graphique fonction du temps indiquant l'évolution des températures et pressions. Le menu déroulant supérieur permet de passer d'un graphique à l'autre.
- ⑬ Compte à rebours permettant le changement de 8 paramètres du système au moment où le compteur arrive à zéro. Ces 8 valeurs sont : les 5 MFC (par la petite cellule numérique placée dans le haut du MFC), la consigne de pression (par la petite cellule numérique placée à droite de la consigne de base), la fréquence des analyses GC (par la petite cellule numérique placée à gauche de la consigne de base) et la position de la vanne 4 voies (par l'interrupteur à bascule au dessus de la vanne).

Un boîtier électronique est placé entre les cartes LabView® et l'installation afin de mieux gérer les connexions par câble. Il permet également d'amplifier le signal des thermocouples (entrée), d'assurer la puissance nécessaire au contrôle de la vanne progressive et des vannes « tout ou rien » (sorties).

Le programme qui a été développé spécialement pour cette application est illustré en annexe à la fin de ce document.

3.5 Référence bibliographique

1. Prof. D. Bonvin, Institut d'automatique, *Réglage Automatique*, hiver 1994/1995, Reproduction EPFL, 1994/1995.

4

Développement et caractérisation des catalyseurs

Dans un premier temps, des mesures ont été réalisées sur des catalyseurs en poudre, afin d'avoir un aperçu de leur activité et de leur sélectivité, et plus simplement de pouvoir déterminer les conditions de travail adéquates. Elles ont permis de définir la composition du catalyseur appropriée pour la fabrication de l'équivalent sous forme fibreuse. Dans une deuxième phase, ces fibres ont été utilisées pour la création des lits micro-structurés et pour les études d'hydrodynamiques. Ensuite seulement, elles ont été installées dans les réacteurs membranaires.

4.1 Préparation et caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés sont :

1%Pt sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en poudre

Catalyseur de série acheté chez Alfa Aesar. La surface spécifique mesurée est de $167 \text{ m}^2/\text{g}$ et la porosité de 0.77. Cette dernière est mesurée par immersion du lit dans de l'éthanol mouillant bien le solide.

0.5%Sn-1%Pt sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en poudre

Catalyseur préparé sur place :

- Etape 1 : Broyage et séparation des grains de γ -alumine. Taille comprise entre $70\text{-}160 \mu\text{m}$ (200-80 mesh)
- Etape 2 : Imprégnation de Sn avec SnCl_6 comme précurseur, en solution d'ammoniaque à $\text{pH}=10$. Séchage à 50°C durant une nuit puis calcination à 450°C pendant 1 heure. La concentration de SnCl_6 a été ajustée afin d'obtenir la quantité voulue de Sn à la fin du processus.
- Etape 3 : Imprégnation de Pt avec $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{.aq}$ comme précurseur. Suite idem à l'étape 2

La surface spécifique finale est de $153 \text{ m}^2/\text{g}$. La porosité est de 0.80.

1%Pt sur fibre de silice (ASF)

Des fibres d'aluminoborosilicates tressées avec une surface spécifique d'environ $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ont été utilisées comme matériau de départ pour la préparation du support. Premièrement, les échantillons (rectangles de tissus d'environ $20 \times 30 \text{ cm}$) ont été traités à 90°C dans une solution d'acide chlorhydrique 1.0 N afin de dissoudre du verre les composants autre que la silice. Ensuite le matériau a été rincé à l'eau distillée et séché à l'air à 50°C durant la nuit. La surface spécifique est ainsi augmentée à $290 \text{ m}^2/\text{g}$ indiquant l'obtention de filaments poreux. La surface des filaments a ensuite été recouverte de γ -alumine via la précipitation d'hydroxyde d'aluminium provenant d'une solution aqueuse adéquate. Un séchage et une calcination à l'air à 650°C pendant 3 heures a suivi. Le support obtenu est appelé ASF (« alumina silica fibre »). Il est stable jusqu'à 800°C , en comparaison avec la fibre de départ qui ne supporte pas plus de 400°C . La surface spécifique finale est de $100\text{-}230 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'imprégnation du platine s'est faite selon la technique présentée à l'étape 3 de la préparation du 1%Pt sur poudre.

La surface spécifique est de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ et la distribution de la taille des pores est donnée à la Figure 4-1.

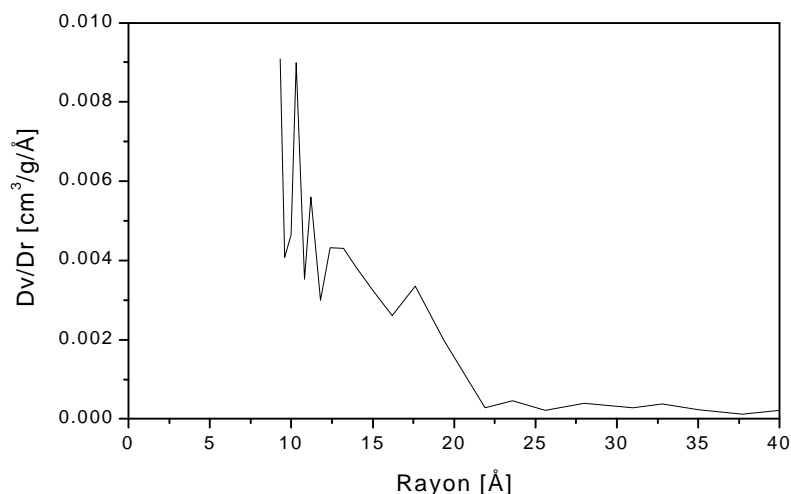


Figure 4-1 : distribution de la taille des pores du catalyseur 1%Pt/ASF

Le résultat final est un tissu de fibres tressées, Figure 4-2.

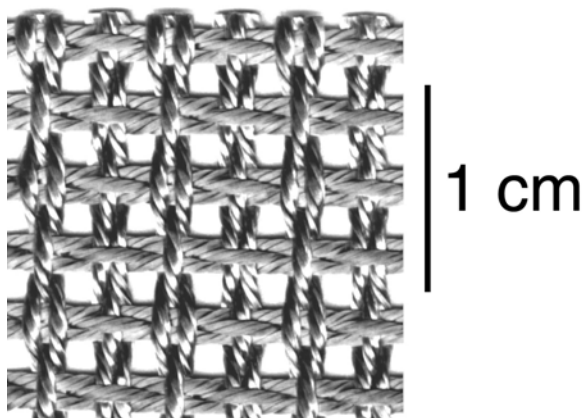


Figure 4-2 : fibres catalytiques tressées

0.5%Pt-1%Sn sur fibre de silice (ASF)

La fabrication des ces fibres s'est déroulée de la même manière que précédemment mais en ajoutant l'étape 2 de la fabrication du 1%Pt-0.5%Sn sur poudre. La surface spécifique est comprise entre 150 et 210 m²/g.

4.2 Mesures préalables

4.2.1 Limitation de la conversion par l'équilibre

Etant donné que la grande majorité des déshydrogénations non-oxydantes du propane (procédés industriels et travaux de recherche) se déroulent entre 500 et 600°C, la température de travail a été fixée à 550°C. Ceci doit apporter une conversion acceptable (les hautes températures favorisent les hautes conversions) tout en minimisant les réactions secondaires. La pression est de 1.4 bar absolus, permettant de travailler en dessus de la pression atmosphérique tout en ne favorisant pas trop la limitation par l'équilibre (une haute pression déplace l'équilibre vers les faibles conversions). Une fraction molaire de propane de 1.0 a été choisie afin de maximiser la productivité du réacteur.

Dans les conditions de 550°C et 1 atm, la conversion à l'équilibre est de 28% [1]. Mais une augmentation de la pression totale la diminue. Pour calculer la conversion à 1.4 bar, il est nécessaire de disposer de la constante d'équilibre. Celle-ci peut-être déduite des concentrations à l'équilibre à 1 atm :

$$K_e = \frac{[C_3H_6][H_2]}{[C_3H_8]} = 1.259 \text{ mol} / \text{m}^3 \quad \text{Equation 4-1}$$

Les nouvelles concentrations donnant une pression totale de 1.4 bar et respectant l'équilibre sont calculées. Elles correspondent à une conversion d'environ :

$$X_{C_3H_6}^{equ} = 0.22 \quad \text{Equation 4-2}$$

4.2.2 Calcul des conversions et sélectivités

L'analyse par GC fournit la fraction molaire de chaque composé à la sortie du réacteur. Mais l'extension volumique due à l'augmentation du nombre de moles lors de la réaction n'est pas mesurée. Il n'est donc pas possible de réaliser un bilan de matière (C par exemple) sur le réacteur. Mais la conversion et les sélectivités peuvent être calculées sur la base des réactions suivantes :



Et à l'aide des fractions molaires :

$$X_{C_3H_8} = \frac{y_{C_3H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_4} + \frac{1}{3} y_{CH_4}}{y_{C_3H_8} + y_{C_3H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_4} + \frac{1}{3} y_{CH_4}} \quad \text{Equation 4-7}$$

$$S_i = \frac{\frac{c_i}{3} y_i}{y_{C_3H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_4} + \frac{1}{3} y_{CH_4}} \quad \text{Equation 4-8}$$

où y_i est la fraction molaire du composé i (propène, éthane, éthène ou méthane) et c_i est le nombre d'atome de carbone dans le composé i .

La sélectivité de l'hydrogène est calculée par :

$$S_{H_2} = \frac{y_{H_2}}{y_{C_3H_6} - \frac{2}{3} y_{CH_4} - \frac{1}{3} y_{C_2H_6} + \frac{2}{3} y_{C_2H_4}} \quad \text{Equation 4-9}$$

Cette équation tient compte de l'hydrogène formé avec le propène et l'éthène, et consommé lors de l'apparition de méthane et d'éthane.

Ces calculs négligent la transformation des hydrocarbures en coke sur le catalyseur car des mesures présentées plus loin dans ce chapitre montrent que cet effet est négligeable.

Comme exemple, une analyse des produits de réaction a donné les fractions molaires suivantes :

Composé	% vol.	X (%)	S (%)
Propane	72.6	14.0	
Propène	8.9		75.5
Hydrogène	7.1		131.3 *
Air	0.9		
Methane	4.9		13.9
Ethylène	0.4		2.1
Ethane	1.5		8.2

Tableau 4-1 : exemple quantitatif** d'analyse des produits de déshydrogénation du propane, 550°C, 1.4 bar, sur Pt/ γ -Al₂O₃ en poudre

- * une valeur supérieure à 100% est surprenante. Cela sera discuté plus loin dans ce chapitre.
- ** la somme des fractions molaires n'est pas égale à 100% à cause d'une légère variation de calibrage, principalement sur le propane. L'erreur est toujours inférieure à 4% ce qui est négligeable.

4.2.3 Déshydrogénation sur Pt/Al₂O₃ en poudre

Les paramètres de réaction sont les suivants :

$$T_r = 550^\circ\text{C}$$

$$p_r = 1.40 \text{ bar absolus}$$

$$m_{\text{cat}} = 1.03\text{g}$$

$$h_{\text{cat}} = 45 \text{ mm}$$

$$\tau = 3.3 - 3.5 \text{ s}$$

Le réacteur utilisé est le réacteur tubulaire conventionnel (cf. chapitre 3.2.1, page 43).

Avant la réaction, le catalyseur a été chauffé sous un flux d'azote à 10°C/min jusqu'à la température de réaction. Après 15 minutes de stabilisation, l'azote est remplacé (saut échelon) par du propane pur et les produits de réaction ont été analysés dès qu'ils ont atteint le GC.

La Figure 4-3 présente la baisse de la conversion du propane au cours du temps à cause du dépôt de coke sur la surface du catalyseur. Le premier point dépasse légèrement la conversion à l'équilibre à cause de la présence des sous-produits abaissant la pression partielle du propane et du propène.

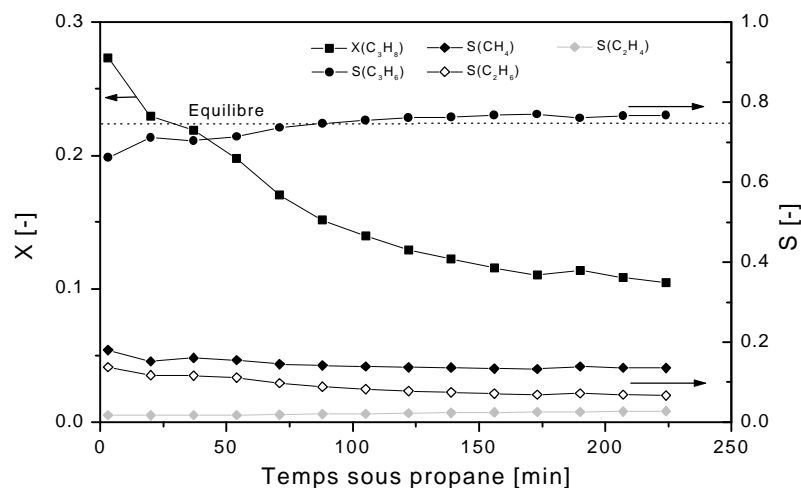


Figure 4-3 : désactivation du catalyseur 1%Pt sur γ -alumine en poudre, 550°C, 1.4 bar, $\tau=3.3-3.5$ s

Le méthane est le principal sous-produit (sélectivité de ~13%), suivi par l'éthane (~8%) et l'éthène (~2%).

Avec la diminution de l'activité du catalyseur, la sélectivité en propylène augmente légèrement. Ceci est explicable par l'hypothèse de Yarusov et al. [2] qui prétend qu'un excès d'activité augmente les réactions d'hydrogénolyse abaissant la sélectivité du propène (réactions consécutives). D'ailleurs, les sélectivités du méthane et de l'éthane (produits d'hydrogénolyse) diminuent au cours du temps.

La sélectivité de l'hydrogène calculée par l'Equation 4-9 est stable à 130%. Ceci indique que 30% de H_2 supplémentaire à la quantité attendue est synthétisé. Ceci peut provenir de la formation de coke qui fournit de l'hydrogène à la phase gazeuse. Ce phénomène sera analysé plus loin dans ce chapitre.

Température du lit catalytique

Le lit catalytique a une hauteur de 45 mm et un thermocouple a été placé à 20 mm de son début. La Figure 4-4 présente le profil de température à cet endroit. Cette dernière chute rapidement à cause de l'endothermie de la réaction, puis remonte à cause de la désactivation du catalyseur. Mais la remontée est également aidée par le four compensant la consommation de chaleur par sa régulation (le thermocouple de régulation est placé contre la paroi extérieure du réacteur).

La variation maximale de température du lit est de 1°C, ce qui est réellement négligeable. Cette faible valeur (par rapport à la forte endothermie de la réaction) est due à l'échange thermique efficace entre le lit catalytique et son environnement.

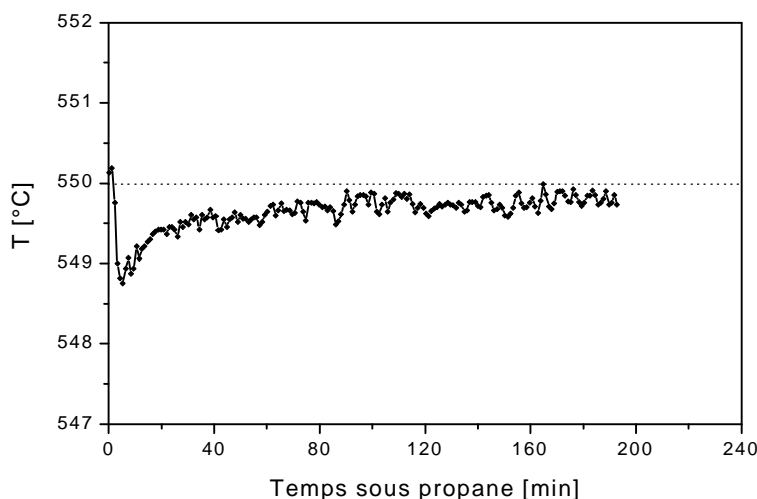


Figure 4-4 : endothermie de la réaction de déshydrogénation, 550°C, 1.4 bar, $\tau=3.3-3.5$ s

4.2.4 Déshydrogénation sur Pt-Sn/Al₂O₃ en poudre

L'étain, comme déjà évoqué, diminue la vitesse de formation du coke et augmente la sélectivité du propène. La figure 2-4 (page 16) montre que dès un rapport Sn/Pt de 2, la sélectivité du propène est très bonne. La composition du catalyseur choisie est 0.5%Pt-1%Sn.

Une déshydrogénation a été réalisée exactement dans les mêmes conditions qu'avec le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃. La Figure 4-5 indique une conversion stable vers 21%, ce qui correspond environ à l'équilibre dans ces conditions. Le catalyseur doit bien se désactiver mais à une vitesse plus faible que sur Pt/ γ -Al₂O₃. Cela n'est pas observable puisque la réaction a atteint l'équilibre. Le produit secondaire majoritaire n'est plus le méthane mais l'éthane.

La sélectivité de l'hydrogène oscille autour de 170%, ce qui signifie que 70% d'hydrogène est analysé en plus de celui attendu en regardant les produits de réaction. Ce nombre paraît très grand. Il sera discuté plus loin à la rubrique « quantité de coke déposé ».

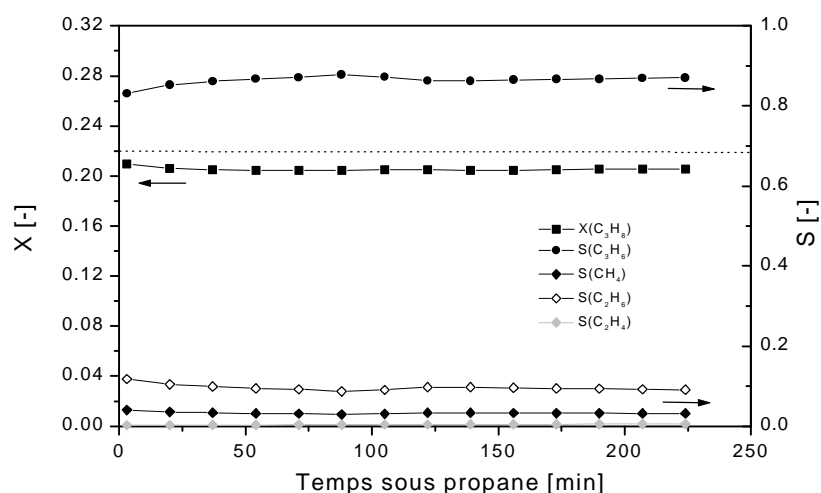


Figure 4-5 : grande stabilité du catalyseur Pt-Sn et sélectivité du propène supérieure, 550°C, 1.4 bar, $\tau=3.3-3.5$ s

La comparaison des réactions sur chaque catalyseur est présentée à la Figure 4-6 et Figure 4-7. La différence de stabilité saute aux yeux. La conversion légèrement au-dessus des 22% (équilibre) dans le cas du Pt est due à la présence plus importante des sous-produits (sélectivité totale de 30% environ). L'équilibre propane-propène n'est en réalité pas dépassé.

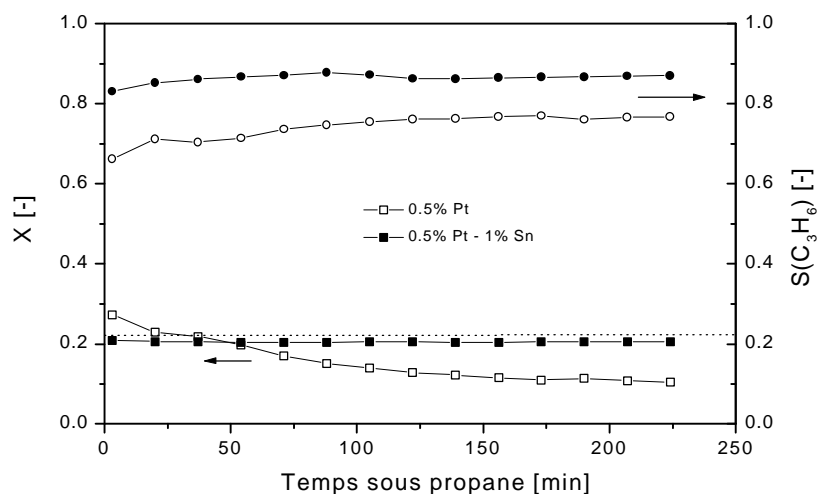


Figure 4-6 : comparaison des activités des catalyseurs Pt et Pt-Sn

La sélectivité du propène est augmentée de 10% et approche les 90%, ce qui n'est pas négligeable. Quant aux sélectivités des sous-produits, celle de l'éthane ne varie pas mais celle du méthane et de l'éthène chute fortement (de 15% à 3% pour le méthane). Ces baisses sont expliquées par l'effet de l'étain [1] diminuant l'acidité du support qui est aussi responsable des réactions de craquage et d'isomérisations.

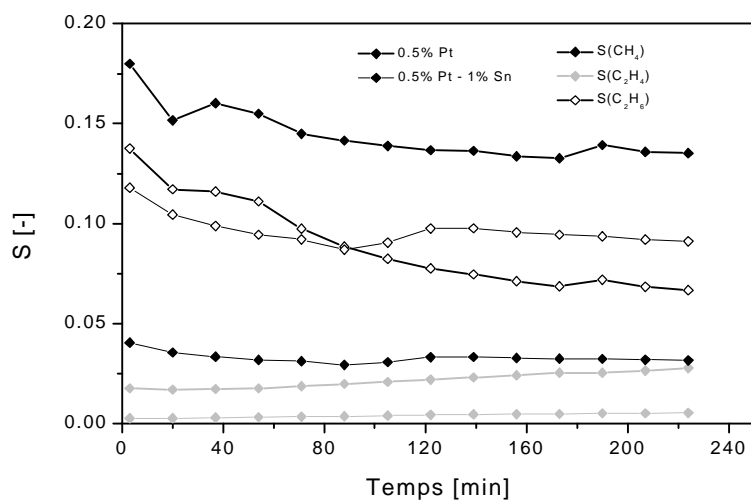


Figure 4-7 : comparaison des sélectivités sur les catalyseurs Pt et Pt-Sn

Pertes de charge

Les pertes de charge dans le lit catalytique à 550°C et 1.4 bar sont assez importantes. Elles sont d'environ 160 mbar pour le catalyseur de platine sur poudre et de 45 mbar sur le catalyseur Pt/Sn. Ce dernier est fait de grains plus gros, ce qui explique cette différence.

4.2.5 Etude quantitative du coke

Un moyen de calculer la quantité de coke formé sur le catalyseur pendant une déshydrogénation est de traiter le lit à l'oxygène et d'intégrer la concentration des composés oxygénés qui en sortent. En l'occurrence, seul du CO₂ a été détecté. La Figure 4-8 présente les profils de sa fraction molaire. Le mélange oxydant est composé de 5% d'O₂ dans N₂. Durant 100 minutes environ, la conversion d'oxygène est quasiment totale et chute ensuite rapidement à zéro.

L'aire sous ces courbes représente la quantité de coke qui a quitté la surface catalytique. Il est étonnant que les quantités sur catalyseur Pt et Pt-Sn soient les mêmes. En effet, la désactivation du catalyseur Pt-Sn a été beaucoup plus faible. Mais cela n'est pas lié à un dépôt de coke plus faible. Ertl et al. [1] ont expliqué ce phénomène par le rôle de l'étain à empêcher les précurseurs de coke de se déposer sur les sites actifs et de les pousser à se déposer sur le support.

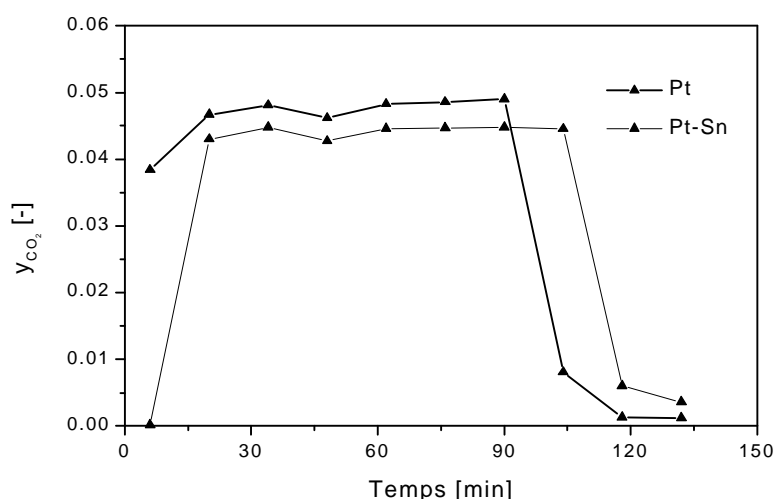


Figure 4-8 : oxydation du coke de surface en CO_2 , 550°C, 1.4 bar, 10 Nml/min O_2 5% dans l'azote

Sachant que 10 Nml/min de CO_2 à 4.5% ont été observés pendant 100 minutes, ceci correspond à 2.0 mmol de CO_2 . 2.0 mmol de carbone ont été récupérés lors de l'oxydation.

240 min sous propane (100%) à 8.8 Nml/min correspondent à 94.3 mmol de C_3H_8 . Donc 283 mmol de carbone ont été introduit dans le réacteur. On déduit donc que

0.85% du propane est converti en coke durant 4 heures de réaction

La conversion étant de 20%, seuls 18.9 mmol de C_3H_8 ont réagi. La sélectivité moyenne du coke formé est donc de :

$$S_{\text{coke}} = 4.3 \%$$

Un autre moyen de calculer la sélectivité du coke est d'utiliser la sélectivité en hydrogène et de postuler que le coke est formé uniquement par la réaction $C_3H_8 \rightarrow 3C + 4H_2$. Cette voie est d'ailleurs confirmée par Jackson et al. [3].

Prenons le cas donné au Tableau 4-1 avec une conversion de 14%. Selon les sélectivités des produits, 0.46 mol de H_2 aurait dû être formée par mole de C_3H_8 convertie en hydrocarbure (Equation 4-10).

$$\frac{H_2 \text{ attendu}}{C_3H_8 \text{ converti}} = \frac{y_{C_3H_6} - \frac{2}{3}y_{CH_4} - \frac{1}{3}y_{C_2H_6} + \frac{2}{3}y_{C_2H_4}}{\frac{y_{C_3H_8}}{1-X} - y_{C_3H_8}} = 0.46 \quad \text{Equation 4-10}$$

Ainsi, une sélectivité en hydrogène de 131% indique que 0.14 mol de H_2 supplémentaire (31% de 0.46) est obtenu par mole de propane converti. Ces 0.14 mol de H_2 proviennent

(1/3) de 0.035 mol de C_3H_8 . Lorsque 1 mol de C_3H_8 est convertie en C_3H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 et CH_4 , 0.035 mol de C_3H_8 part en coke. La sélectivité du coke est donc :

$$S_{coke} = \frac{0.035}{1 + 0.035} = 3.4 \% \quad \text{Equation 4-11}$$

Ceci est en accord avec la valeur calculée par la méthode de l'intégration du CO_2 . Par contre un même calcul pour la déshydrogénation sur Pt-Sn donne une sélectivité d'environ 12% ($S_{H_2} = 170\%$). Cette valeur est étonnamment haute. Il y a cette fois une discordance avec la valeur calculée par intégration du CO_2 difficile à expliquer. Des composés lourds (oligomères, polymères) ont été observés à la sortie du réacteur lors de leur condensation sur les parois froides du réacteur. Il est possible qu'ils soient responsables de la formation d'une partie de l'hydrogène analysé.

Cependant, vu que :

- La sélectivité en coke reste relativement faible
- Les calculs ci-dessus partent d'hypothèse
- Les deux techniques de calcul ne se rejoignent pas exactement
- La formation de coke d'un point de vue de la perte de matière est peu importante
- Le coke est utilisé comme carburant pour fournir de l'énergie au réacteur, son excès n'est pas dramatique
- L'étape coûteuse du procédé est la séparation des produits de réaction sortant du réacteur (gaz)

les sélectivités seront basées sur les produits sortant du réacteur uniquement.

En conclusion, la conversion à l'équilibre de 22% dans ces conditions a été atteinte par les deux catalyseurs, mais le Pt-Sn est nettement plus stable et sélectif. Cette composition est très efficace et sera utilisée pour la fabrication des catalyseurs sur fibres. Les variations de températures dans le lit ne varient pas plus de $1.5^\circ C$, ce qui tout à fait tolérable. Il est difficile de déterminer la sélectivité du coke sur catalyseur Pt-Sn, mais il convient de s'intéresser à la conversion de propane en propène, méthane, éthane et éthène. La sélectivité du coke ne sera donc pas prise en compte.

4.3 Références bibliographiques

1. G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. Wiley-Vch, volume 5, 1997.

2. I. B. Yarusov, E. V. Zatolokina, N. V. Shitova, A. S. Belyi, and N. M. Ostrovskii, Propane Dehydrogenation over Pt-Sn Catalysts, *Catalysis Today*, *13*, 655-658 (1992).
3. S. D. Jackson, J. Grenfell, I. M. Matheson, S. Munro, R. Raval, and G. Webb, Deactivation and Regeneration of Alkanes Dehydrogenation Catalysts, *Stud Surf Sci Catal*, *111*, 191-198 (1997).

5

Déshydrogénation sur fibres catalytiques

Après l'étape d'imprégnation, les catalyseurs ASF sont sous la forme de rectangles de tissu tressé (cf. figure 4-2, page 57). Il est possible d'arranger ces rectangles de manières variées dans le réacteur tubulaire modifiant l'hydrodynamique des gaz dans le lit. Cela peut modifier la performance du réacteur. Les catalyseurs ASF ont donc été caractérisés dans un réacteur conventionnel en quartz.

5.1 Déshydrogénation sur Pt-Sn/AGF

Un catalyseur ASF de composition identique à son homologue sur poudre (0.5%Pt-1%Sn) a été fabriqué. Sa porosité dépend de la manière dont il est disposé géométriquement car le tissu est compressible. Il est donc nécessaire de mesurer cette valeur lorsque le lit est installé dans le réacteur. Mais des porosités toujours proches des catalyseurs sur poudre ont été mesurées.

5.1.1 Etude préalable sur catalyseur enroulé

La manière la plus simple d'installer le tissu catalytique dans le réacteur est de le rouler sur lui-même pour en faire un cylindre de 50 mm de longueur (6 mm de diamètre = diamètre intérieur du tube de quartz). Le lit est ensuite tiré délicatement dans le réacteur, Figure 5-1.

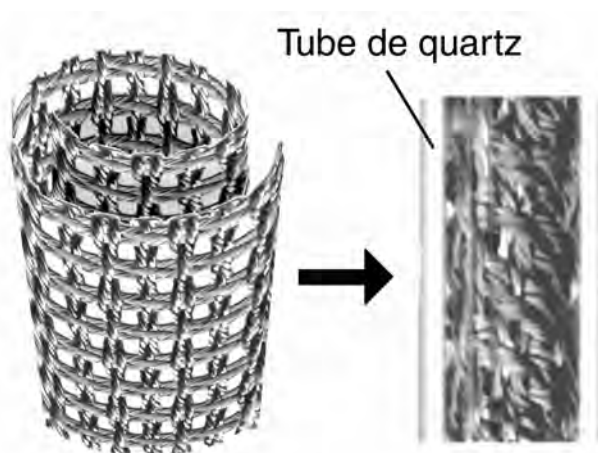


Figure 5-1 : enroulement du tissu catalytique pour en faire un cylindre

La porosité est de 88.5% et la longueur du lit est de 57 mm. Les conditions de travail sont :

$$T_r = 550^\circ\text{C}$$

$$p_r = 1.4 \text{ bar}$$

$$m_{\text{cat}} = 0.63 \text{ g}$$

$$\tau = 5.3 \text{ s}$$

Le réacteur utilisé est le réacteur tubulaire conventionnel (cf. chapitre 3.2.1, page 43).

La Figure 5-2 présente (en symboles vides, légende #) la désactivation, avec une conversion passant de 13 à 7% en 4 heures. La sélectivité en propène se situe vers 90%. Celle de l'hydrogène se situe vers 120% (non indiquée sur le graphique) ce qui indique que l'hydrogène analysé correspond mieux à la quantité attendue (>100% à cause de la formation de coke). Ceci est rassurant, en regard des 170% obtenus sur le même catalyseur en poudre précédemment. La conversion est plus faible (7-13%) par rapport à celle obtenue sur catalyseur en poudre malgré un temps de passage dans le lit légèrement supérieur (5.3 s contre 3.4 s).

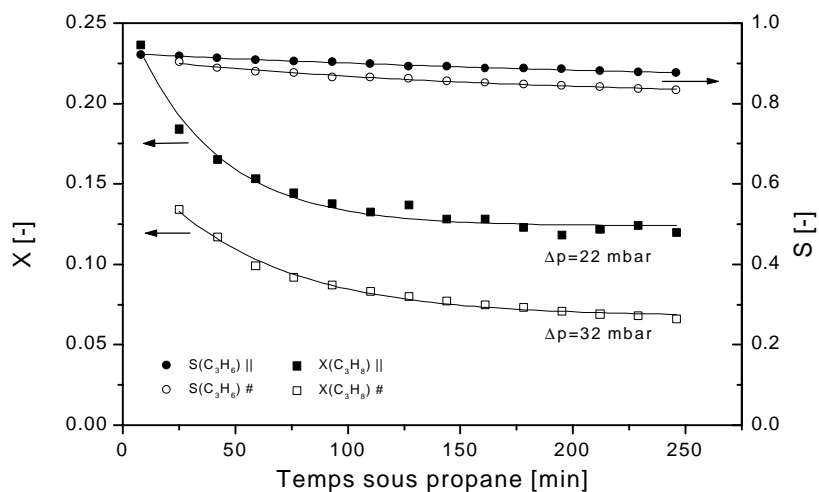


Figure 5-2 : déshydrogénation catalyseur supporté sur Pt-Sn/ γ -Al₂O₃, 550°C, 1.4 bar, $\tau = 5.3 \text{ s}$

La structure géométrique du lit doit être en cause, plus précisément le contact du gaz avec les fibres. Des volumes morts peuvent exister entre les mailles du tissu augmentant la distance à parcourir (par convection ou diffusion) du propane jusqu'aux fibres. Un autre élément intervient : la distribution des temps de séjour. Il est possible que la forme enroulée du tissu provoque des canaux préférentiels dans le lit. Une partie des gaz passent ainsi à travers le catalyseur plus rapidement sans rencontrer (à l'extrême) de filaments

catalytiques. Ceci réduit la conversion. L'autre partie des gaz sont retardés dans les zones tortueuses du catalyseur. Ce long temps de séjour favorise les réactions consécutives abaissant la sélectivité en propène [1].

5.1.2 Catalyseur composé de brins parallèles

Afin d'éviter ces inconvénients, un second lit catalytique a été préparé en séparant chaque fibre du tissu et en les plaçant parallèlement dans le sens du réacteur. Ainsi, les espaces vides entre chaque maille du tissu sont nettement réduits et le contact avec le gaz est mieux réparti.

Les filaments catalytiques sont introduits dans le réacteur sous la forme de brins (Figure 5-3, B). Chaque brin a un diamètre d'environ 0.5 mm et est un assemblage d'environ 100 filaments (C) avec un diamètre de $\sim 7 \mu\text{m}$. La surface des filaments consiste en une couche poreuse de γ -alumine imprégnée des métaux actifs (Pt-Sn) (D). Les brins catalytiques sont placés en parallèle dans le réacteur (A).

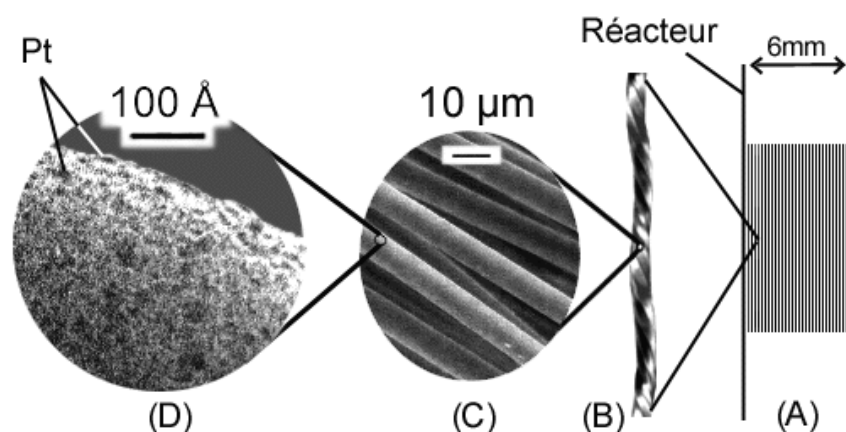


Figure 5-3: Pt-Sn déposé sur support ASF sous la forme de brins placés en parallèle dans le réacteur tubulaire

D'un point de vue pratique, les filaments sont beaucoup plus faciles à installer dans le réacteur, particulièrement lorsqu'il s'agit de tubes très minces ($ID < 2 \text{ mm}$). Dans ce cas, un catalyseur sur poudre serait plus difficile à introduire et à récupérer.

Un catalyseur fibreux comme celui-ci est susceptible d'être utilisé dans n'importe quel réacteur pour augmenter la surface active par unité de volume. Par exemple, la surface spécifique de ce garnissage peut être comparée à un tube vide (catalyseur déposé sur la surface interne lisse) et au réacteurs « washcoat ».

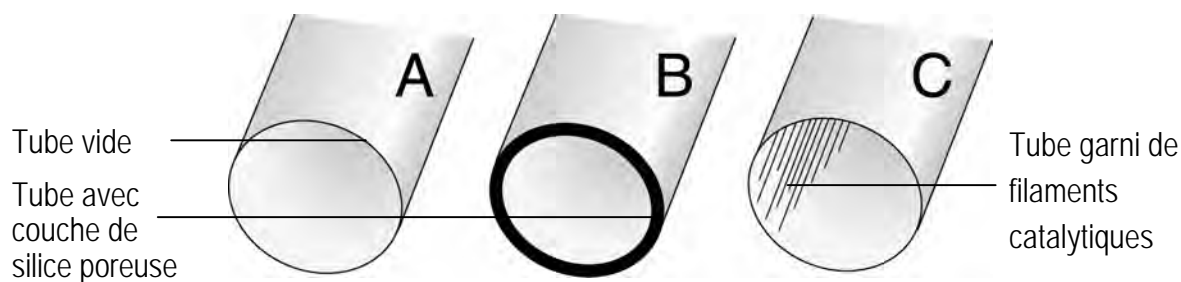


Figure 5-4: manières de placer un catalyseur dans un réacteur tubulaire: A: tube vide (surface lisse); B: « washcoat »; C: tube garni de filaments catalytiques

Tous les calculs sont basés sur un tube d'un diamètre intérieur de 6 mm. Le rapport surface volume est présenté au Tableau 5-1.

Le « washcoat » contient une couche de SiO_2 ($\rho=1.3\text{g/cm}^3$) d'une épaisseur de $31\text{ }\mu\text{m}$ [2] déposée sur la surface intérieure du tube. La surface BET est considérée égale à $200\text{ m}^2/\text{g}$. Les paramètres du garnissage fibreux (C) sont : $\rho=0.44\text{ g/cm}^3$; $200\text{ m}^2/\text{g}$. Son rapport surface/volume est 16 fois supérieur à un « washcoat » optimisé.

	Réacteur	SSA [$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$]	Rapport surface/volume [m^{-1}]
A	Tube vide	-	670
B	« Washcoat »	200	$5.4 \cdot 10^6$
C	Catalyseur fibreux	200	$8.8 \cdot 10^7$

Tableau 5-1: rapport surface/volume selon le type de réacteur: A: tube vide (surface lisse); B: « washcoat »; C: tube garni de filaments catalytiques, diamètre intérieur 6 mm

La porosité du lit fibreux dépend de la compression des fibres les unes contre les autres. Expérimentalement, une équation a été définie afin de pouvoir déterminer cette porosité uniquement en fonction du nombre de fibres par cm^2 de section de réacteur :

$$e = 1 - \frac{6.866 \cdot 10^{-8} \cdot n}{p r^2} \quad \text{Equation 5-1}$$

Où : e porosité [-]
 n nombre de fibres en parallèle [-]
 r rayon du réacteur [-]

Déshydrogénation sur ce lit structuré

Avec ce système, la conversion dans les mêmes conditions, est nettement augmentée, cf. points remplis sur la Figure 5-2. Elle est même doublée après 90 minutes de réaction. La sélectivité en propène est légèrement supérieure, ce qui doit être dû à l'écoulement plus régulier et homogène du réactif dans le lit : la partie des gaz qui restaient trop longtemps dans le catalyseur n'existe plus et la sélectivité remonte. La sélectivité en hydrogène baisse encore (à 100%) dans ce cas.

L'avantage d'une telle disposition est clair. Mais il y en a d'autres. En voici un résumé :

- Conversion plus haute.
- La perte de charge est inférieure puisqu'elle passe de 32 mbar à 22 mbar.
- La densité des fibres peut passer de 180 (tissu enroulé) à plus de 250 fibres par cm^2 de section de tube (correspondant à 25'000 filaments).
- L'installation des fibres est beaucoup plus facile, avec une destruction moindre du catalyseur (liée à sa friabilité). Pour introduire le catalyseur, il suffit de préparer des brins ayant une longueur double du lit désiré, de les placer en parallèle et de les tirer depuis leur moitié dans le tube (en forme de U).

Cet arrangement idéal des fibres sera utilisé jusqu'à la fin de ce travail, y compris dans les réacteurs membranaires.

5.1.3 Déshydrogénation de longue durée

En regardant la courbe des points remplis sur la Figure 5-2, il semble que la conversion adopte un plateau après 200 minutes. Afin de vérifier cela à long terme, il convient de réaliser la même expérience sur une plus longue durée.

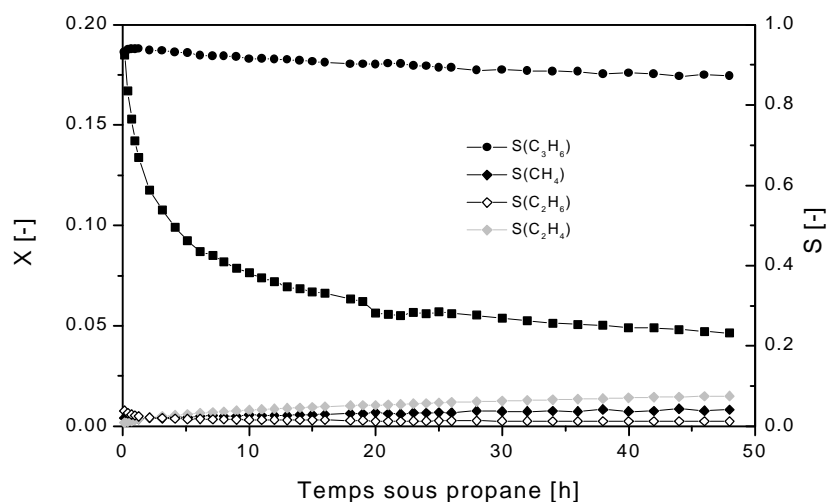


Figure 5-5 : déshydrogénation sur longue durée, 550°C, 1.4 bar, $\tau=5.3$ s, $m_{\text{cat}}=0.749$ g, $\varepsilon=0.83$

La conversion diminue lentement mais continuellement. Mais l'essentiel de la diminution se fait dans les 10 premières heures (80% de la désactivation sur 48h se fait sur les 10 premières heures). Il n'y a donc pas de plateau. La sélectivité du propène diminue légèrement comme montré précédemment.

5.2 Résumé des activités et sélectivités

Afin de bien identifier l'influence de l'étain et du type de support, plusieurs déshydrogénations ont été réalisées dans le réacteur conventionnel en quartz avec la même température, même pression, même temps de passage et même masse de catalyseur chaque fois.

No.	Catalyseur	Porosité [-]	SSA [m ² g ⁻¹]	Conversion initiale [-]	Chute de conversion après 2 h [-]	Sélectivité du propène [-]
1	1.0Pt/Al ₂ O ₃ poudre	0.77	167	0.24 (équil.)	67.6%	0.66-0.77
2	0.5Pt-1.0Sn/Al ₂ O ₃ poudre	0.80	153	0.24 (équil.)	8.5%	0.83-0.88
3	0.5Pt/ASF (//)	0.83	130	0.02	11.0%	0.45-0.54
4	0.5Pt-1.0Sn/ASF (//)	0.83	208	0.24 (équil.)	8.3%	0.88-0.93

Tableau 5-2 : activité, sélectivité et stabilité des différents catalyseurs sur poudre et ASF, 550°C, 1.4 bar, $\tau=3.1$ s, $m_{\text{cat}}=0.375$ g

Sur Pt/Al₂O₃ en poudre, on retrouve une plus faible sélectivité en propène et une désactivation nettement plus rapide (perte de 68% de la conversion après 2 heures de réaction contre 9% pour Pt-Sn/Al₂O₃).

Sur fibre, c'est à nouveau le catalyseur dopé à l'étain qui est plus favorable. Sa sélectivité en propène est d'ailleurs plus haute que sur le catalyseur Pt-Sn/poudre (maximum de 93% contre 88%). Le catalyseur Pt/ASF est extraordinairement peu actif. Il est possible qu'il se désactive si vite que l'on observe pas (par la méthode d'analyse utilisée) la réelle conversion initiale.

Il apparaît donc que le catalyseur Pt-Sn/ASF est tout aussi actif et stable que son équivalent sur poudre. Il est même légèrement plus sélectif (propène). Il n'a donc rien à envier à son homologue et pourra être utilisé sans restriction dans le réacteur membranaire.

5.3 Etude cinétique

La déshydrogénation a été mise en équation dans le but de calculer sa constante de vitesse apparente et son énergie d'activation. Cette vitesse de réaction dépend de l'activité du catalyseur et pour chaque mesure, un catalyseur neuf a été utilisé. Ces données seront utilisées lors de la simulation d'un réacteur membranaire, afin d'estimer la conversion qu'il doit permettre d'atteindre théoriquement.

5.3.1 Modèle cinétique

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- La cinétique de la déshydrogénation (et de la réaction retour) est basée sur un modèle quasi-homogène. Les ordres partiels sont égaux à 1 :



La constante d'équilibre à 550°C est [3]:

$$K_e = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6][\text{H}_2]}{[\text{C}_3\text{H}_8]} = 1.259 \text{ mol} / \text{m}^3 \quad \text{Equation 5-3}$$

- Il n'y a pas d'autres produits de réaction que le propène et l'hydrogène.
- La pression est constante dans le réacteur. Il n'y a donc pas de gradient de pression dans le lit. Ceci reste admissible puisque la perte de charge dans le lit est de quelques dizaines de mbar, contre 1400 mbar de pression absolue. Cependant la définition d'un système isobare complique fortement la résolution mathématique des équations différentielles du modèle (expansion du gaz selon la conversion).
- Il n'y a pas de profils de concentration radiaux, le réacteur est du type écoulement piston sans diffusion axiale.

Les équations différentielles du système sont :

$$u(z) \frac{dC_p(z)}{dz} + C_p(z) \frac{du(z)}{dz} = -k_r \cdot C_p(z) + \frac{k_r}{1.259} C_y(z) \cdot C_h(z) \quad \text{Equation 5-4}$$

$$u(z) \frac{dC_y(z)}{dz} + C_y(z) \frac{du(z)}{dz} = k_r \cdot C_p(z) - \frac{k_r}{1.259} C_y(z) \cdot C_h(z) \quad \text{Equation 5-5}$$

$$u(z) \frac{dC_h(z)}{dz} + C_h(z) \frac{du(z)}{dz} = k_r \cdot C_p(z) - \frac{k_r}{1.259} C_y(z) \cdot C_h(z) \quad \text{Equation 5-6}$$

$$u(z) = u_0 \left(1 + y_{C_3H_8}^0 \frac{C_y(z)}{C_p(z) + C_y(z)} \right) \quad \text{Equation 5-7}$$

Où est:	C_p	Concentration de propane [mol/m ³]
	C_y	Concentration de propène [mol/m ³]
	C_h	Concentration d'hydrogène [mol/m ³]
	u	Vitesse débitante dans le réacteur [m/s]
	z	Coordonnée sur la longueur du réacteur [m]
	k_r	Constante de vitesse de déshydrogénation [s ⁻¹]
	$y_{C_3H_8}^0$	Fraction molaire de propane à l'entrée du réacteur

Avec les valeurs numériques :

$$T = 550^\circ\text{C}$$

$$p_{\text{tot}} = 1.4 \text{ bar}$$

Le temps de séjour moyen jusqu'à une longueur l est calculé comme suit :

$$\bar{t} = \int_0^l \frac{dz}{u(z)} \quad \text{Equation 5-8}$$

L'avantage de ce modèle est qu'il tient compte de l'extension de volume qui modifie le temps de séjour.

5.3.2 Limitation par transfert de matière

Il est important lors de mesures de cinétique chimique que la réaction ne soit pas limitée par le transfert de matière à la surface du catalyseur. Le très petit diamètre des filaments catalytiques et leur arrangement structuré provoque un écoulement laminaire (car le nombre de Reynolds est proportionnel au diamètre hydraulique).

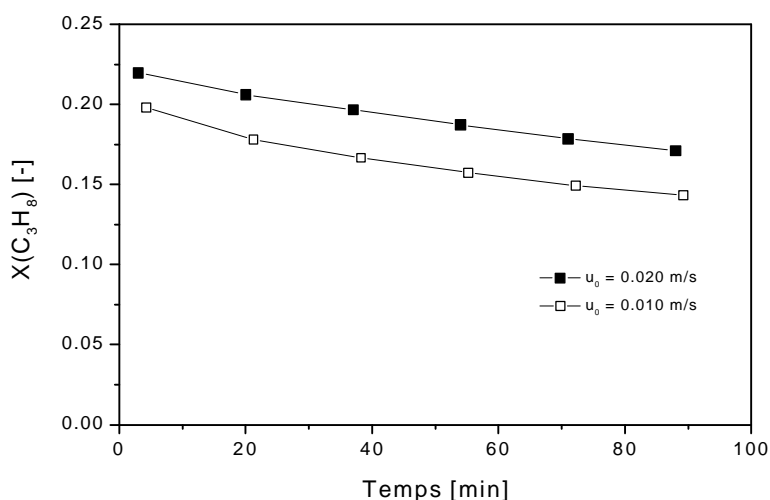


Figure 5-6 : effet de l'augmentation du débit de propane sur la conversion, hauteur du lit de 60 mm et 30 mm pour respectivement 0.020 m/s et 0.010 m/s

Malgré cela, il se peut que de petites turbulences soient créées localement sur des irrégularités de la surface des filaments. Il convient donc de trouver un débit minimum où le transfert de matière est suffisamment rapide pour que la réaction chimique soit l'étape limitante du processus. Dans ce cas, l'augmentation de la vitesse débitante dans le lit n'augmenterait plus la conversion (avec un temps de passage constant).

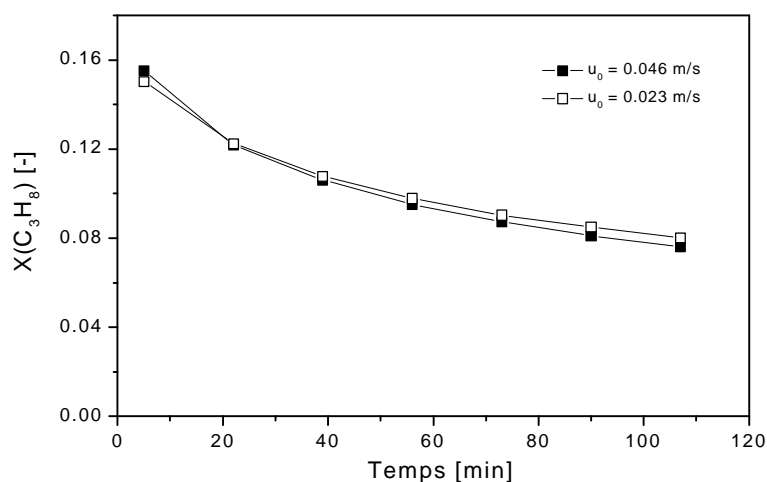


Figure 5-7 : absence de limitation par le transfert externe, hauteur du lit de 40 mm et 20 mm pour respectivement 0.046 m/s et 0.023 m/s

Un régime non limité par cette diffusion externe a été déterminé expérimentalement. La Figure 5-6 indique qu'une vitesse débitante de 0.010 m/s n'est pas suffisante pour que l'étape limitante soit la réaction à la surface. Avec 0.023 m/s, Figure 5-7, le transfert externe n'est plus limitant car l'augmentation de la vitesse débitante n'augmente pas la conversion.

La vitesse débitante de 0.023 m/s est donc suffisante pour la réalisation de mesures cinétiques.

5.3.3 Conversion à l'équilibre

Afin de calculer la constante de vitesse apparente de déshydrogénation, plusieurs réactions ont été réalisées avec différentes concentrations de propane. La pression totale est toujours égale à 1.4 bar. C'est donc la fraction molaire du C_3H_8 dans l'azote qui sera variée.

La conversion à l'équilibre dépend de cette fraction d'azote. Elle peut être calculée en résolvant le système d'équations suivant :

$$\text{Stœchiométrie de la réaction :} \quad C_y = C_h \quad \text{Equation 5-9}$$

$$\text{Système isobare :} \quad C_n + C_p + 2 C_y = p / RT \quad \text{Equation 5-10}$$

$$\text{Equilibre thermodynamique :} \quad C_y^2 / C_p = K_e \quad \text{Equation 5-11}$$

$$\text{Conservation du carbone :} \quad C_p + C_y = C_p^0 / g \quad \text{Equation 5-12}$$

$$\text{Expansion du volume :} \quad g = 1 + y_p^0 \cdot C_y / (C_y + C_p) \quad \text{Equation 5-13}$$

$$\text{Conversion :} \quad X = C_y / (C_y + C_p) \quad \text{Equation 5-14}$$

Où :	C	concentration [mol/m ³]	p	pression [Pa]
	K_e	constante d'équilibre [mol/m ³]	g	facteur d'expansion gaz [-]
	y	fraction molaire [-]	X	conversion [-]

Indices :	n	azote	Exposant :	0	à l'entrée dans le
	p	propane			réacteur
	y	propène			
	h	hydrogène			

$$\text{Conditions initiales :} \quad C_y^0 = C_h^0 = 0$$

Ainsi, en présence d'azote, la conversion à l'équilibre est plus grande qu'avec du propane pur. Les valeurs sont présentées à la Figure 5-8.

5.3.4 Mesure de k_r

Cinq mesures de conversion ont été réalisées pour des fractions molaires de propane de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 et 1.0. Les conditions sont les suivantes :

$$y_{C_3H_8}^0 = 0.1 - 1.0$$

$$T = 550^\circ\text{C}$$

$$p = 1.4 \text{ bar}$$

$$u_0 = 0.023 \text{ m/s}$$

$$\dot{V} = 14.1 \text{ Nml/min}$$

$$m_{\text{cat}} = 0.250 \text{ g}$$

Pour chacune des 5 expériences, la conversion initiale a été mesurée (l'analyse GC s'est faite dès l'arrivée des premiers gaz dans la boucle d'injection). Elle est comparée à la conversion à l'équilibre, cf. Figure 5-8. Le modèle cinétique a ensuite été utilisé pour simuler les 5 conversions selon les conditions expérimentales. La constante de réaction apparente k_r a été optimisée afin de minimiser l'erreur sur la conversion expérimentale (méthode des moindres carrés), cf. Figure 5-8.

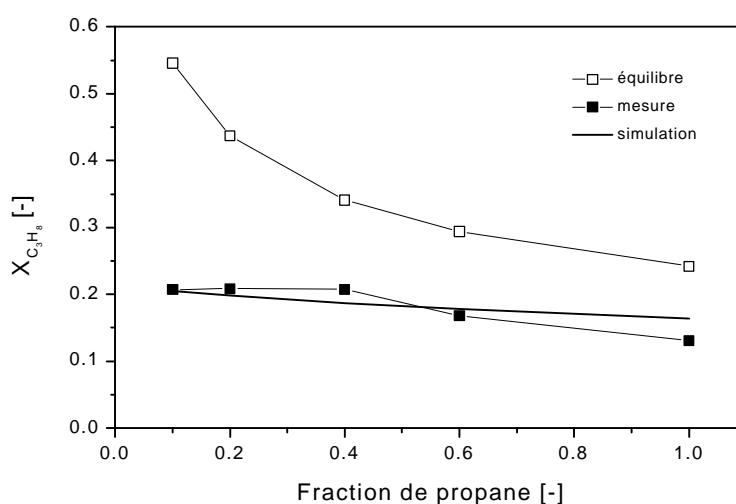


Figure 5-8: optimisation de la constante de vitesse de déshydrogénation par simulation, $p_{\text{tot}}=1.4 \text{ bar}$, $T=550^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=0.250 \text{ g}$

L'optimisation de k_r sur les valeurs expérimentales a donné :

$$k_r = 0.26 \text{ s}^{-1}$$

Il est clair que cette valeur est attribuée à une activité particulière du catalyseur. Il s'agit ici d'un catalyseur neuf, composé de 1%Sn-0.5%Pt.

La conversion relativement constante selon la fraction molaire de propane est liée à l'ordre de la réaction. En effet, la déshydrogénation est du premier ordre et la conversion ne dépend pas de la concentration de réactif. La légère pente observée est due à la réaction en retour qui, elle, n'est pas du premier ordre. Cette réaction en retour a tendance à diminuer la conversion.

5.3.5 Calcul de l'énergie d'activation

La constante d'équilibre K_e doit être déterminée pour plusieurs températures, en particulier pour 510, 530, 550, 570 et 590°C. Celle-ci est liée à l'enthalpie libre par la loi de Vant Hoff, cf. Equation 5-15.

$$\Delta G_r(T) = -RT \ln K_e(T) \quad \text{Equation 5-15}$$

L'enthalpie libre de chaque composé est calculée à la température T par les équations suivantes [4] :

$$H_i(T) = \Delta H_{f,i}^{298K} + \int_{298K}^T C_{p,i}(T) dT \quad \text{Equation 5-16}$$

$$S_i(T) = \Delta S_i^{298K} + \int_{298K}^T \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT \quad \text{Equation 5-17}$$

$$G_i(T) = H_i(T) - T \cdot S_i(T) \quad \text{Equation 5-18}$$

D'après la loi de Hess, il est possible de calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction par :

$$\Delta G_r(T) = \sum_i n_i G_i(T) \quad \text{Equation 5-19}$$

où n_i est le coefficient stœchiométrique du composé i.

Les capacités calorifiques molaires sont données par les équations suivantes [4] :

$$C_p^{C_3H_8}(T) = -4.22 + 0.3063 \cdot T - 1.586 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 3.215 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{Equation 5-20}$$

$$C_p^{C_3H_6}(T) = 3.71 + 0.234 \cdot T - 1.16 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 2.205 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{Equation 5-21}$$

$$C_p^{H_2}(T) = 27.1 + 0.00927 \cdot T - 1.38 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 7.65 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{Equation 5-22}$$

Où : C_p^i : capacité calorifique molaire du composé i [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]

T : température [K]

Les valeurs thermodynamiques des composés sont les suivantes :

Composé i	$\Delta H_{f,i}^{298K} [J \cdot mol^{-1}]$	$\Delta S_i^{298K} [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
Propane	20430	267
Propène	-103900	270
Hydrogène	0	131

Tableau 5-3 : paramètres thermodynamiques pour l'estimation de la constante d'équilibre de la déshydrogénation du propane [5]

Et les constantes d'équilibre calculées aux différentes températures sont :

Température [°C]	$\Delta G_r(T) [J \cdot mol^{-1}]$	$K_e [bar]$
510	21314	0.0378
530	18564	0.0620
550	15814	0.0991
570	13062	0.1551
590	10311	0.2376

Tableau 5-4 : variation d'enthalpie libre de la déshydrogénation et constantes d'équilibre à différentes températures

Les vitesses débitantes u_0 ont été déduites selon la température pour un débit de propane de 50 Nml/min. Les constantes de vitesse de déshydrogénation apparente ont ainsi pu être estimées grâce au modèle cinétique quasi-homogène. La linéarisation de ces valeurs via l'Equation 5-23 a permis d'accéder à l'énergie d'activation de la réaction.

$$\text{Arrhenius :} \quad \ln k = \ln k^0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equation 5-23}$$

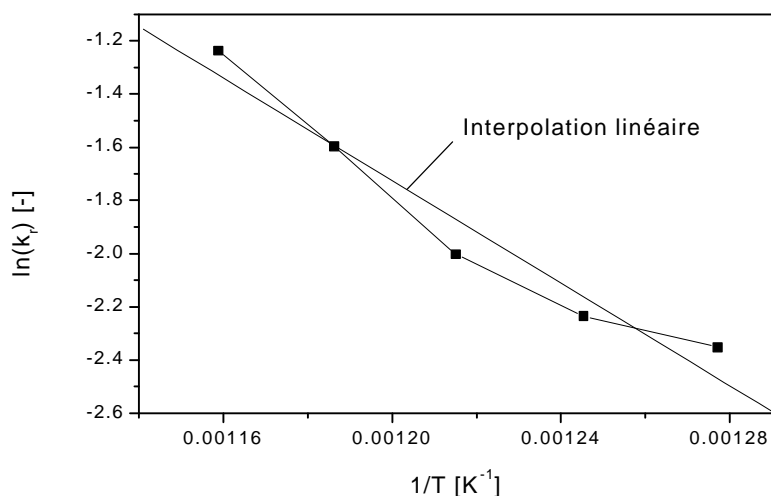


Figure 5-9 : calcul de E_a , $p=1.4$ bar, $\dot{V}_{C_3H_8}^0 = 50$ Nml/min, $y_{C_3H_8}^0 = 0.4$, $X_{C_3H_8} = 1.9-5.1$ %

L'énergie d'activation calculée est :

$$80 \text{ kJ/mol}$$

Cette valeur est inférieure à celle donnée par Biloen et al. sur un catalyseur Pt/Al_2O_3 : 120 kJ/mol [6]. Elle est cependant suffisamment élevée pour écarter le risque d'une limitation par le transfert de masse.

5.4 Hydrodynamique et distribution des temps de séjour

Les réacteurs tubulaires garnis aléatoirement de particules régulières ou irrégulières peuvent causer de grandes pertes de charge et ont un comportement loin du réacteur piston. Les lits catalytiques faits de poudre ou de grains sont isotropes et permettent le passage des gaz dans plusieurs directions. Cela résulte en une large distribution des temps de séjour (DTS). L'utilisation de ces filaments catalytiques d'un rapport longueur/largeur énorme (10^5 - 10^7) crée un flux forcé le long du lit (direction axiale) et limite les flux radiaux. Mais la diffusion entre chaque filament n'empêche pas le transport de matière et de chaleur dans cette direction radiale. Ainsi, la convection des gaz a lieu dans la direction des filaments alors que le transport de matière radial est assuré par diffusion.

5.4.1 Distribution des temps de séjour

Un flux laminaire (le nombre de Reynolds sera calculé plus loin dans ce chapitre) dans ces « canaux » combiné à un temps de diffusion radial court doit provoquer une DTS étroite. Un réacteur tubulaire garni de plusieurs type de particules et des fibres a été installé, cf. chapitre 3.2.1, page 43.

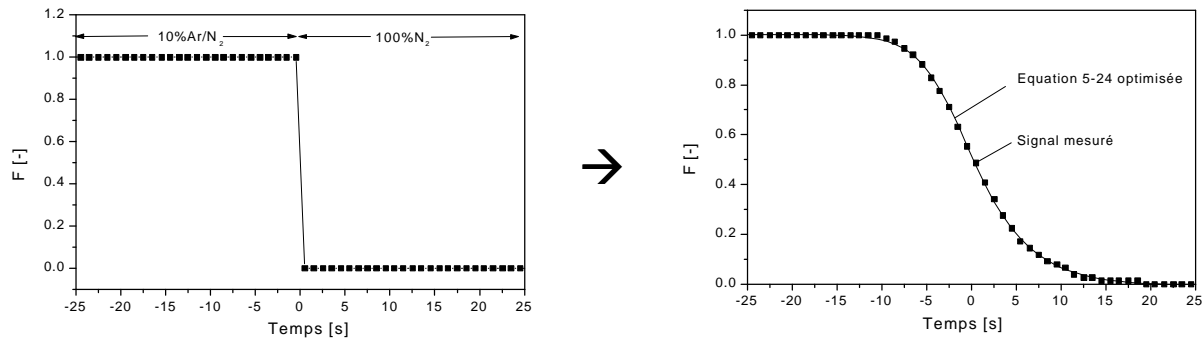


Figure 5-10 : signal d'entrée et de sortie normalisés. Le signal de sortie est interpolé par l'Equation 5-24, 25°C, 1 atm, 30 Nml/min

La mesure des DTS s'est déroulée de la manière suivante. Un flux de 10%Ar/N₂ (30 Nml/min) circule initialement dans le tube garni (dimensions du lit : longueur 230 mm et ID = 15 mm). Après stabilisation (contrôlée par le spectromètre de masse), ce flux est remplacé par 100% d'azote. Un saut indiciel de concentration est obtenu grâce à la vanne 4 voie à l'entrée du tube, cf. (3) sur figure 3-1, page 42.

Equation empirique

$$F(t) = a + b \left(1 - \left(1 + \exp \left(\frac{t + d \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \right)$$

Equation 5-24

Paramètres: a, b, c, d et e

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = - \frac{b(1 - (1 + \exp(\mathbf{b}))^{-e})(1 + \exp(\mathbf{b}))^{-e} e \exp(\mathbf{b})}{d(1 + \exp(\mathbf{b}))}$$

Equation 5-25

$$\text{où } \mathbf{b} = \frac{t + d \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d}$$

La composition de la phase est analysée à la sortie par MS. Ce signal est normalisé à 1, cf. Figure 5-10. Puis les paramètres de l'Equation 5-24 (empirique) a, b, c, d et e sont optimisés afin de correspondre au mieux à la mesure, cf. Figure 5-10 graphique de droite.

Cette équation est ensuite dérivée par rapport au temps t. La courbe obtenue est, par définition, appelée courbe E(t). Le temps (abscisse) est rapporté au temps de passage. La forme du pic obtenu informe sur la distribution des temps de séjour dans le réacteur.

Plusieurs garnissages différents ont été utilisés (silice et alumine), d'une taille allant de 100 μm à quelques millimètres [7]. Les formes vont de la sphère au cylindre en passant par le grain irrégulier. La Figure 5-11 présente les DTS. Dans tous les cas, la largeur du pic est particulièrement plus étroite avec le lit structuré. Ce dernier améliore donc effectivement l'hydrodynamique dans le catalyseur. Les hypothèses posées sont confirmées.

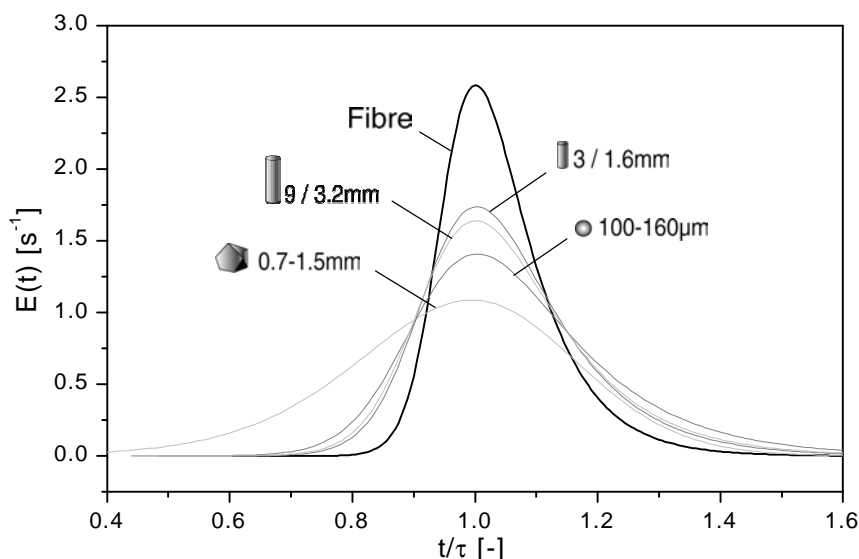


Figure 5-11 : distribution des temps de séjour pour un réacteur tubulaire garni de différents grains en comparaison avec le lit de fibres (ASF), réponse à un saut indiciel de 10%Ar/N₂ \rightarrow N₂, 25°C, 1 atm, porosités de haut en bas : 0.82 ; 0.71 ; 0.84 ; 0.57 ; 0.55

Cette DTS étroite explique la meilleure sélectivité en propène sur ASF (cf. Tableau 5-2) car les hauts temps de séjour ont tendance à augmenter les réactions de craquage.

Une distribution étroite convient particulièrement aux études cinétiques transitoires en catalyse hétérogène. En effet, il est nécessaire dans ce cas d'avoir un écoulement piston aussi idéal que possible afin que l'évolution (dans le temps) des concentrations des produits de réaction soit due uniquement à la cinétique chimique et non à la DTS. Ce type de support serait particulièrement indiqué dans ce genre d'études mais ne sera pas expérimenté ici.

Résolution d'analyse

Le réacteur conventionnel de 6 mm de diamètre intérieur n'a pas pu être utilisé pour les mesures de DTS. Sa trop petite taille n'a pas provoqué une distribution des temps assez large pour être analysée par le MS à disposition. En effet, la DTS du MS lui-même est de 5-6 s, cf. Figure 5-12. C'est pourquoi il a fallu agrandir le réacteur. Cette même figure montre, cette fois, la grande différence de largeur des pics de DTS avec un garnissage de fibres.

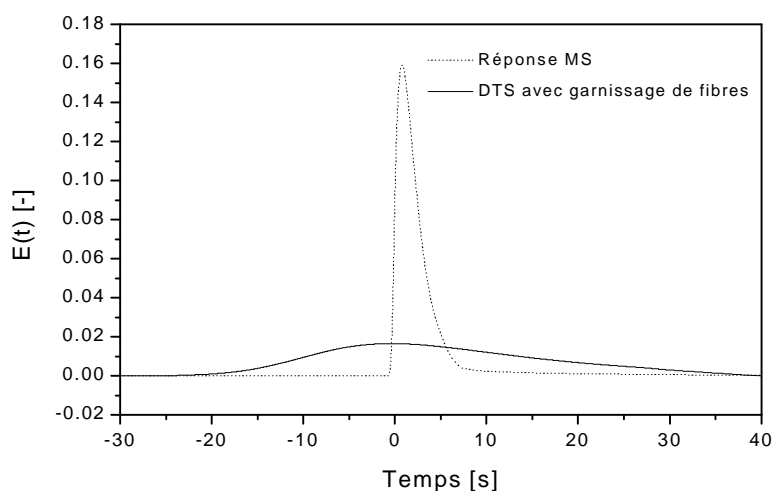


Figure 5-12 : réponse suffisamment rapide du MS pour la mesure des DTS, 25°C, 1 atm, 30 Nml/min

5.4.2 Pertes de charge

La perte de charge du lit composé de sphères de 100-160 μm a été mesurée et comparée à celle du lit fibreux car leur diamètre hydraulique d'écoulement sont du même ordre de grandeur. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Figure 5-11 excepté le débit d'azote de 120 Nml/min. Ces pertes de charge sont présentées à la Figure 5-13.

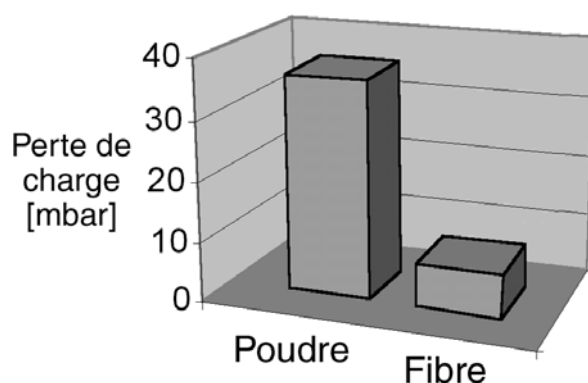


Figure 5-13 : diminution nette des pertes de charge par l'usage de catalyseur structuré fibreux, 25°C, 1 atm, 120 Nml/min.

L'usage d'un support de filaments de $\sim 7 \mu\text{m}$ de diamètre réduit donc considérablement les pertes de charges qui sont cinq fois inférieures à celles d'un lit de sphères de 100-160 μm . La différence serait encore plus conséquente avec des sphères plus petites d'un diamètre proche des 7 μm .

Comme démontré, le flux axial est nettement favorisé dans le lit structuré. Ce dernier peut être assimilé à une série de microcanaux cylindriques et parallèles (avec la même longueur et le même volume vide total). Il serait intéressant de connaître le nombre de microcanaux (obtenus par divisions successives d'un seul canal) qui provoquerait la même perte de charge que ce lit structuré. Le raisonnement est présenté à la Figure 5-14.

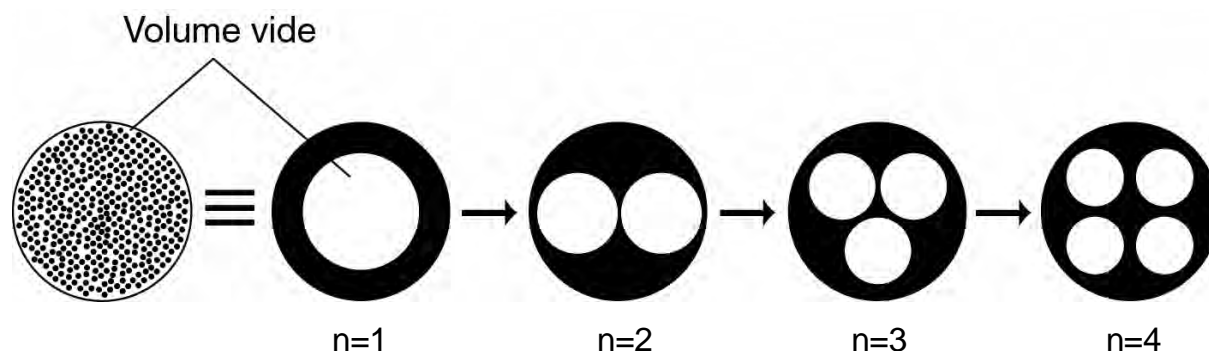


Figure 5-14 : coupe schématique du lit structuré et représentation de son volume vide par des canaux de taille toujours réduite jusqu'à obtention de la même perte de charge, n =nombre de canaux

La valeur de 7 mbar de perte de charge (dans le lit structuré) pour 120 Nml/min de débit total a été utilisée dans l'Equation 5-26 pour déterminer le rayon d'un microcanal (le débit \dot{V} à bien-sûr été ajusté à un seul canal).

$$\text{Equation de Hagen-Poiseuille} \quad \dot{V} = \frac{\Delta p \, r^4}{8 \mu L} \quad \text{Equation 5-26}$$

Ainsi, le lit de 15 mm de diamètre composé de 460 brins catalytiques (correspondant à environ 46'000 filaments) est comparable à :

$$\mathbf{n = 38'000 \text{ microcanaux cylindriques de } 70 \, \mu\text{m de diamètre}} \\ \mathbf{Re = 0.04}$$

Ainsi, le diamètre hydraulique du lit structuré est déterminé et équivalent à 70 μm . La distance moyenne entre chaque filament est de cet ordre de grandeur.

Dans le domaine des microréacteurs ou micro-échangeurs de chaleur, la largeur des canaux se situe aussi vers une centaine de μm . Mais la force du lit fibreux est qu'il est très facilement réalisable. Lors du développement d'une microstructure, chaque canal doit être « fabriqué » individuellement (micro-usinage, attaque chimique, etc.) en général sur une couche de substrat. Ensuite, ces couches doivent être assemblées, ce qui constitue une étape importante et délicate du processus.

5.5 Les avantages du garnissage ASF

En voici un résumé :

- Activité identique aux catalyseurs sur poudre, sélectivité en propène légèrement supérieure
- Faible perte de charge
- Distribution des temps de séjour étroite
- Facile à manipuler (introduction et récupération du catalyseur dans le réacteur), sans poussières
- Autorise les transferts radiaux de masse et de chaleur par diffusion malgré l'écoulement hautement axial
- Haute résistance à la température (pas le cas de toutes les microstructures)

Il peut être envisagé de remplacer le support initial (aluminoborosilicate) par des filaments métalliques sur lesquels l'alumine poreuse serait déposée. Des fils de chrome pourraient également être directement oxydés pour former de l'oxyde de chrome en surface, aussi actifs pour la déshydrogénation non-oxydante du propane.

Et un courant électrique pourrait passer dans ces fils pour chauffer directement le catalyseur de l'intérieur. Les gradients radiaux de température seraient ainsi évités. Et la bonne conductivité du métal diminuerait les gradients axiaux en répartissant la chaleur le long des fils.

En conclusion, ce type de garnissage est donc particulièrement adapté à la réalisation du réacteur membranaire à deux zones pour la déshydrogénation du propane.

5.6 Références bibliographiques

1. M. Sheintuch and R. M. Dessau, Observation, Modeling and Optimization of Yield, Selectivity and Activity during Dehydrogenation of Isobutane and Propane in a Pd Membrane Reactor, *Chemical Engineering Science*, 51, No 4, 535-547 (1996).
2. V. Hatzlantonlou, B. Andersson, and N.-H. Schön, Mass Transfert and Selectivity in Liquid-Phase Hydrogenation of Nitro Compounds in a Monolithic Catalyst reactor with Segmented Gas-Liquid Flow, *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.*, 25, 964-970 (1986).

3. G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. Wiley-Vch, volume 5, 1997.
4. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, Fourth Edition, 1986.
5. T. E. Daubert and D. R. P., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
6. P. Biloen, F. M. Dautzenberg, and W. M. H. Sachtler, Catalytic Dehydrogenation of Propane to Propene over Platinum and Platinum-Gold Alloys, *J Catal*, 50, 77-86 (1976).
7. O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Engineering (IMRET 5)*, W. Ehrfeld, Ed., Springer, Berlin, 2001.

6

Régénération du catalyseur

6.1 Régénération des catalyseurs sur poudre

Après une déshydrogénation de 4 heures sur le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ en poudre (cf. figure 4-3), la conversion est passée de 27 à 12%. Afin de retrouver l'activité initiale, il est nécessaire de brûler le coke qui s'est déposé à la surface du catalyseur. Pour ce faire, un mélange 5% O₂ dans N₂ a alimenté le réacteur. La concentration d'oxygène a été choisie arbitrairement afin qu'elle soit efficace sans créer de point chaud (« hot-spot ») dans le lit. En effet, une trop forte hausse de température risquerait d'altérer la surface par [1]:

- « sintering » des cristallites de platine
- évaporation du platine
- formation de PtO₂ au-dessus de 600°C

La température de régénération doit être identique à celle de la déshydrogénation car, avec le réacteur membranaire, les deux lits seront côte à côte. 550°C est d'ailleurs la température minimale afin de retirer un maximum de coke du catalyseur, cf. figure 2-8, chapitre 2.1.3, page 21.

6.1.1 Récupération de l'activité du catalyseur neuf

Lors de l'oxydation du catalyseur Pt/ γ -alumine en poudre recouvert de coke, du CO₂ a été détecté à la sortie du réacteur, en plus de l'azote et de l'éventuel O₂ résiduel. Des traces de CO ont été analysées mais en quantités négligeables. La Figure 6-1 présente la courbe de fraction molaire de CO₂. La conversion de l'oxygène est donc totale durant 100 minutes (5% de CO₂ à la sortie du réacteur) et elle chute ensuite rapidement. La vitesse d'oxydation est suffisamment rapide pour que tout l'O₂ soit consommé sur une faible distance dans le lit. Il s'y forme un front de combustion qui avance lentement au fur et à mesure que le coke est oxydé. Dès que ce front a atteint la sortie du réacteur, la combustion s'arrête et la fraction molaire de CO₂ tend vers zéro. L'existence de ce front

doit être confirmée par l'installation de thermocouples à différents endroits dans le lit, ce qui sera fait un peu plus loin dans ce chapitre.

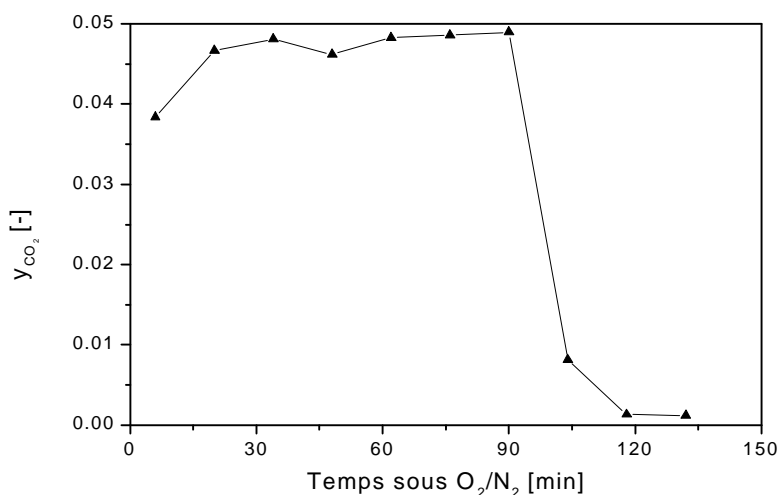


Figure 6-1 : évolution de la fraction molaire du CO₂ à la sortie du réacteur lors de la régénération du catalyseur Pt/ γ -alumine en poudre, 550°C, 1.4 bar, 10 Nml/min 5%O₂/N₂

Deux mêmes expériences ont été répétées après régénération. On constate, Figure 6-2, que l'oxydation, bien qu'elle soit interrompue lorsque plus aucun CO₂ n'est observé, ne permet pas de retrouver toute l'activité du catalyseur neuf. Cet effet peut être expliqué par 3 phénomènes :

1. L'oxydation ne permet pas d'éliminer tout le coke en surface
2. Agglomération (« sintering ») du platine diminuant la surface spécifique active
3. Dénaturation de la surface (oxydation du platine par exemple)

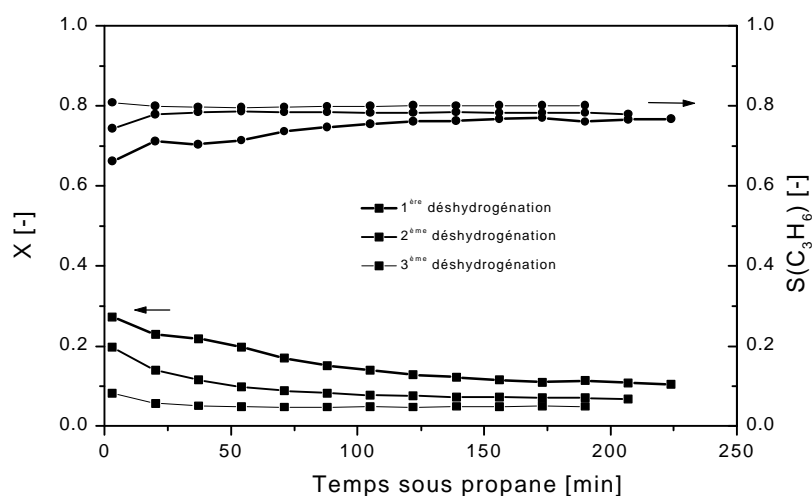


Figure 6-2 : perte d'activité du catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ en poudre après chaque régénération, 550°C, 1.4 bar, m_{cat}=1.02 g, τ =3.3-3.5 s

L'augmentation de la sélectivité moyenne du propène après chaque régénération se fait au détriment du méthane et de l'éthane, cf. Figure 6-3. La sélectivité de l'éthylène augmente.

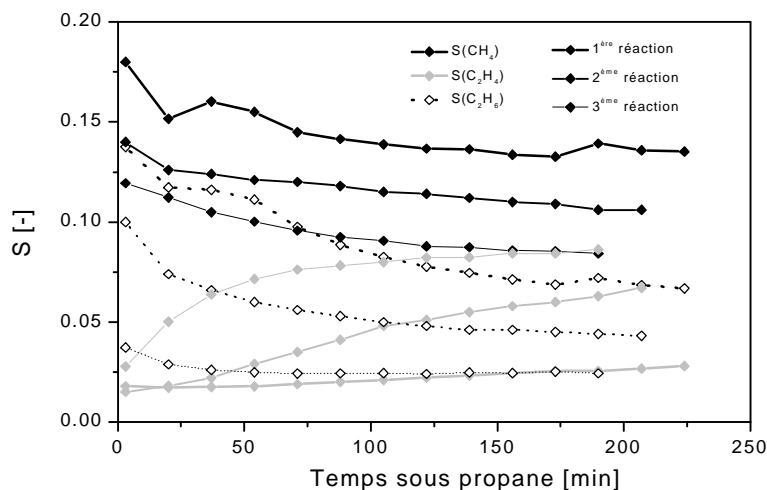


Figure 6-3 : évolution des sélectivités après chaque régénération, 550°C, 1.4 bar, $m_{\text{cat}}=1.02$ g, $\tau=3.3-3.5$ s

La même tendance est exactement observée au cours de la désactivation par formation de coke. On peut donc en conclure que la baisse d'activité de ces catalyseurs, qu'elle soit due au dépôt de coke au cours du temps ou suite à la régénération (désactivation irréversible), diminue la sélectivité du méthane et de l'éthane et augmente celle du propène et de l'éthène. Ceci corrobore encore la théorie de l'hydrogénolyse (qui forme le méthane et l'éthane) : ces réactions sont défavorisées lorsque le catalyseur perd de l'activité [2].

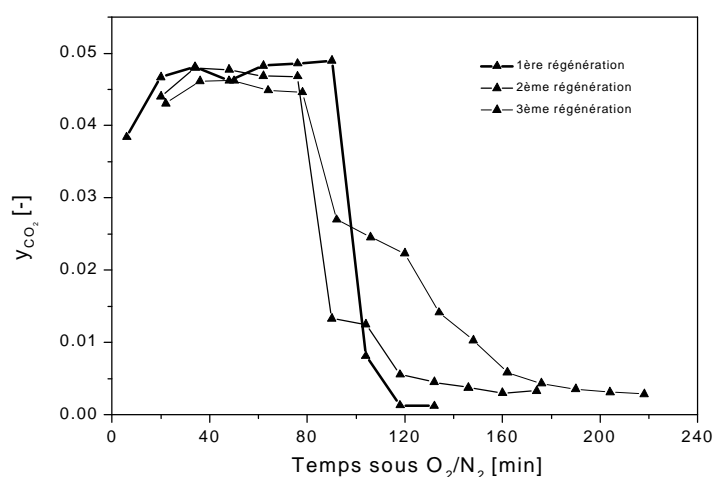


Figure 6-4 : régénérations successives du catalyseur Pt/Al₂O₃ par 10 Nml/min 5% O₂/N₂, 550°C, 1.4 bar

Lors des trois régénérations, la même quantité de coke a été brûlée, comme le montre la Figure 6-4. La forme des courbes est effectivement différente mais les aires sous les courbes sont relativement égales. La quantité de coke formé ne change donc pas suivant les déshydrogénations successives.

6.1.2 Température du lit lors de la régénération

Deux thermocouples ont été placés dans le lit catalytique Pt-Sn/Al₂O₃ lors de sa première régénération (suite à une déshydrogénation de 4 heures dans les conditions du chapitre 4.2.4, page 61). Le lit a une hauteur de 45 mm et les thermocouples sont à 15 mm (1/3 du lit) et 30 mm (2/3 du lit).

La Figure 6-5 présente deux pics de température dans le lit catalytique. Ils apparaissent décalés dans le temps. Ceci montre à nouveau que la réaction d'oxydation est très rapide et se déroule sur un front chaud qui avance dans le lit au fur et à mesure que le coke est brûlé. Après 1/3 du temps total de régénération (120 min), ce front chaud arrive au premier thermocouple (40 min = 120 / 3 min). Le premier pic apparaît. Puis le front arrive au second thermocouple (80 min = 120 min · 2/3). La courbe de CO₂ est donc parfaitement ajustée dans le temps aux profils de température.

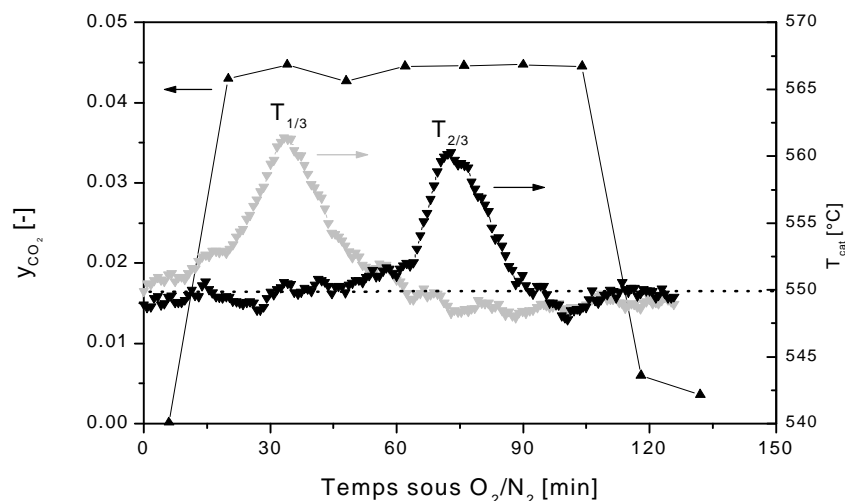


Figure 6-5 : température dans le lit Pt-Sn/Al₂O₃ lors de la régénération à 10 Nml/min 5%O₂/N₂, 550°C, 1.4 bar

L'augmentation de 10°C est importante. Cela est surprenant car elle est environ 8 fois supérieure à la baisse de température de la déshydrogénation (-1.3°C, figure 4-4, page 61), alors que la chaleur de déshydrogénation (par unité de temps, en valeur absolue) est supérieure à celle de l'oxydation du coke (~150 mW contre ~100 mW, cf. chapitre 6 pour les bilans thermiques). Ceci est dû à la différence des vitesses de réaction. La déshydrogénation est plus lente. Le réacteur fonctionne en mode quasi-différentiel et il

n'y a presque pas de profil axial de température dans le lit. Le pic est très large mais moins haut. C'est l'inverse avec la régénération.

En tout état de cause, la hausse de 10°C est tolérable pour le système. Cependant il est difficile de savoir quelle est la hausse de température à la surface-même des cristallites de Pt. Elle peut être plus grande que celle observée macroscopiquement. Le risque d'abîmer (surchauffe) la surface catalytique lors de la régénération reste réel.

6.2 Régénération des catalyseurs ASF

6.2.1 Cycles de déshydrogénations-régénérations

Cinq déshydrogénations ont été réalisées (4 h) sur le catalyseur Pt-Sn/ASF dans le réacteur conventionnel, suivies chaque fois d'une régénération à 5% d'oxygène dans N₂ (2 h). La plus grande activité est encore obtenue avec le catalyseur neuf, cf. Figure 6-6.

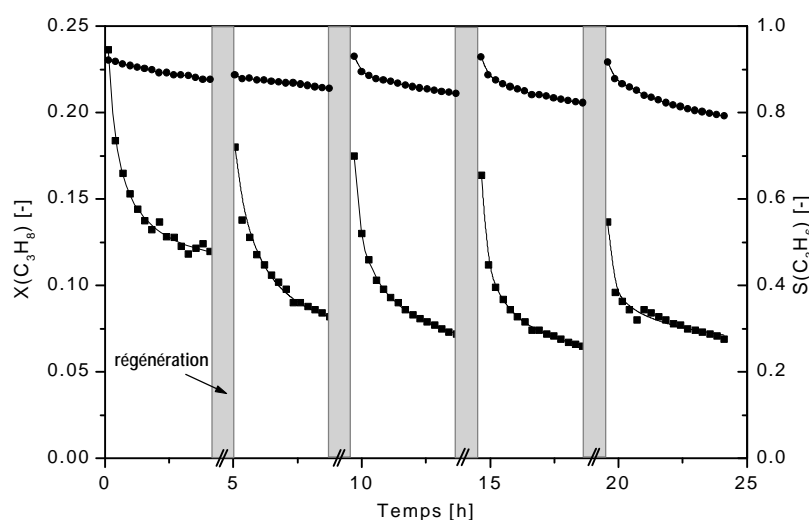


Figure 6-6 : cycles de déshydrogénations-régénérations avec le même catalyseur ASF (70 fibres), 550°C, 1.4 bar, $\tau=4.9s$, 6.3 Nml/min propane pur

Durant les 3 premiers cycles, la conversion moyenne du propane diminue. Puis elle se stabilise entre le 4^{ème} et 5^{ème} cycle. La moyenne des conversions et sélectivités a été calculée, Figure 6-7. L'activité du catalyseur se stabilise en effet vers les derniers cycles, mais la sélectivité du propène diminue lentement et continuellement. Cette tendance est exactement l'inverse des catalyseurs Pt/Al₂O₃ en poudre (cf. Figure 6-2) et Pt-Sn/Al₂O₃ en poudre (non représentés). Cette inversion n'est pas expliquée. Dans ce cas, l'éthylène est nettement favorisé. Sa sélectivité peut atteindre 12% lors du dernier cycle.

Ces résultats montrent que le développement d'un catalyseur stable et actif au cours du temps est crucial.

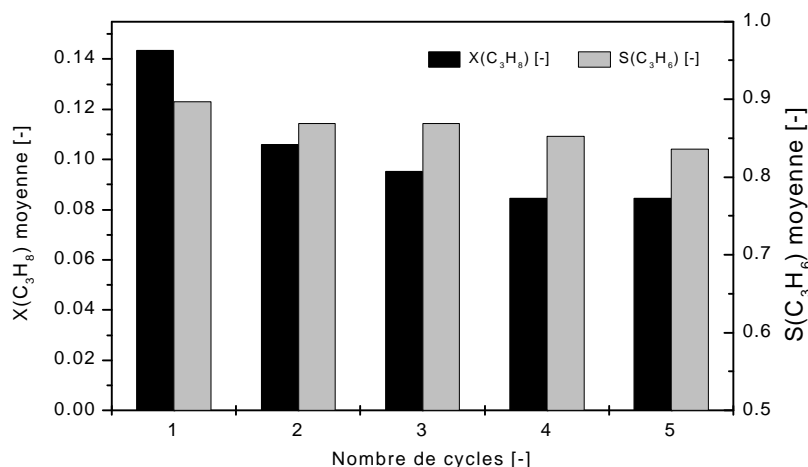


Figure 6-7 : moyenne des conversions et sélectivités sur chaque cycle de déshydrogénation, catalyseur Pt-Sn/ASF, 550°C, 1.4 bar, $\tau=4.9s$, 6.3 Nml/min propane pur

Le groupe de courbes de la Figure 6-8 présente la concentration de CO_2 à la sortie du réacteur lors des régénérations.

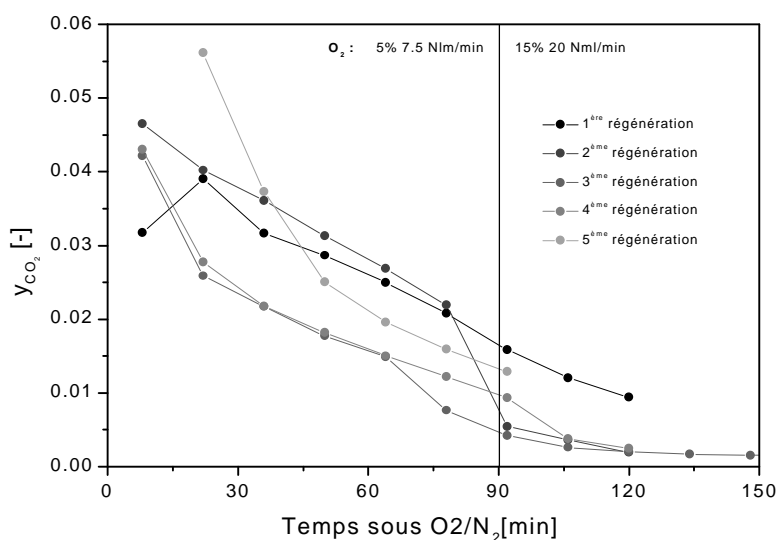


Figure 6-8 : oxydation du coke sur catalyseur Pt/AGF en CO_2 , 550°C, 1.4 bar

La quantité de CO_2 diminue régulièrement, ce qui indique que l'oxydation se déroule sur toute la longueur du lit en même temps et qu'il n'y a, cette fois, pas de front chaud. La différence par rapport aux catalyseurs en poudre (saut quasiment indiciel de la concentration de CO_2) est certainement due à l'écoulement hautement laminaire dans les fibres contrairement à la poudre créant plus facilement des turbulences. Une limitation de la vitesse d'oxydation par le transfert de matière est à supposer.

6.2.2 Abaissement de la fraction molaire de propane

Les régénérations ont toujours été effectuées suite à des déshydrogénations à 100% de propane. Il se peut qu'avec une fraction molaire de propane plus faible, la formation de coke soit plus lente (bien que le modèle de Larsson et al. [3] prétende que la fraction molaire de propane n'influence pas la vitesse de formation du coke). Deux déshydrogénations ont été réalisées avec respectivement $y_{\text{propane}}=1.0$ et 0.2.

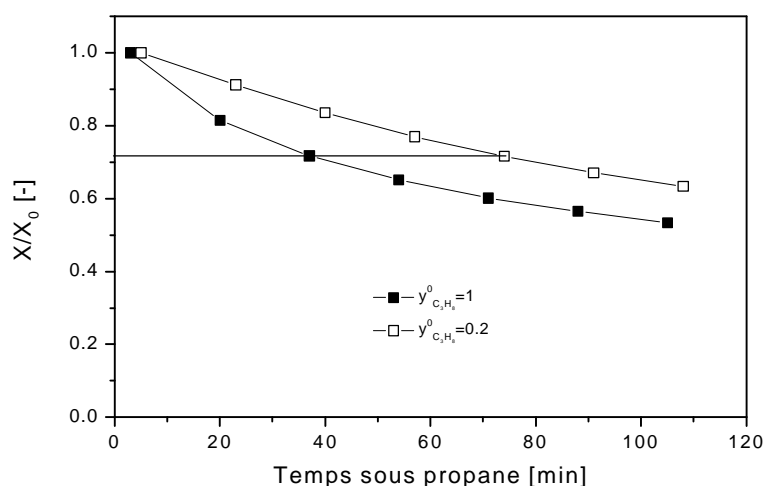


Figure 6-9 : diminution de la vitesse de désactivation du catalyseur par dilution du propane, Pt-Sn/ASF, 550°C, 1.4 bar, $h_{\text{cat}}=20$ mm, $\tau=0.91$ s

Après normalisation sur la conversion initiale, les décroissances peuvent être comparées. L'activité chute plus rapidement quand le réacteur est alimenté en propane pur, ce qui était attendu. Il faut environ deux fois plus de temps pour atteindre la même perte d'activité avec 20% de propane qu'avec 100%.

Mais avec une dilution à 20%, la productivité du réacteur est faible puisque le propylène formé est dilué. Il n'est donc pas rentable de diluer le propane car dans ce cas, une dilution d'un facteur 5 n'abaisse que d'un facteur 2 la vitesse de désactivation.

6.2.3 Augmentation de la durée de régénération

Il est possible que l'activité initiale ne soit pas retrouvée à cause d'une régénération insuffisante. Pour vérifier si une plus longue régénération (au-delà de la durée nécessaire pour ne quasiment plus observer de CO_2 à la sortie du réacteur) permet de retrouver l'activité du catalyseur neuf, deux traitements à l'oxygène différents ont été effectués successivement sur un catalyseur 1%Pt/ASF :

- (1) 30 min O_2 5% puis 30 min O_2 30%
- (2) 75 min O_2 5% puis 60 min O_2 30%

Afin de pouvoir associer l'activité du catalyseur à la conversion, cette dernière doit être faible (4% dans ces conditions de travail). La première régénération (1) a permis de retrouver quasiment la même activité moyenne du catalyseur, Figure 6-10, alors que la deuxième (2) a abaissé son activité, malgré un temps sous O_2 supérieur. Cela indique qu'une plus longue régénération ne résout pas le problème, au contraire. La perte d'activité n'est donc pas liée à du coke resté sur le catalyseur, sauf si celui-ci n'est pas oxydable dans les conditions.

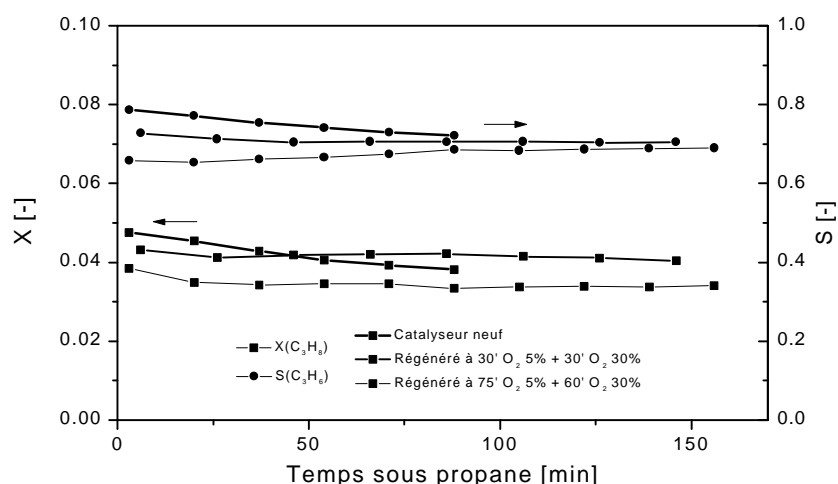


Figure 6-10 : inefficacité d'une régénération à l'oxygène plus longue sur l'activité du catalyseur Pt/ASF, 550°C, 1.4 bar, $\tau=22.7$ s

6.2.4 Pré-réduction du catalyseur

L'impossibilité de récupérer l'activité initiale peut être due à l'oxydation de la phase active pendant la régénération (même si Ertl et al. [1] prétendent que ce phénomène ne survient qu'au-dessus de 600°C). Une réduction à l'hydrogène avant la déshydrogénation permettrait alors de récupérer cette activité.

Deux expériences ont été réalisées. L'une est une succession de cycles composés d'une déshydrogénation et d'une régénération à l'air. Pour l'autre, les cycles comprennent en plus l'étape de réduction. Les durées sont les suivantes :

	Cycle A	Cycle B
C_3H_8	40 min	40 min
Air	30 min	30 min
H_2 5%	-	10 min

Tableau 6-1 : composition des cycles

Il est nécessaire d'avoir une conversion éloignée de l'équilibre pour pouvoir juger l'activité du catalyseur. Les conditions expérimentales sont donc :

- 550°C, 1.4 bar
- $h_{\text{cat}} = 20 \text{ mm}$
- $\tau = 0.9 \text{ s}$
- Débits : 15 Nml/min de propane, d'air et de H_2 2% dans N_2

4 cycles ont été répétés successivement avec le même catalyseur. La Figure 6-11 présente chaque déshydrogénation. Le temps est arbitraire. Les conversions sont normalisées à 1 sur la valeur initiale qui vaut environ 0.1. Il apparaît clairement que l'addition de la réduction n'a pas d'effet favorable sur l'activité. Après le premier cycle, la régénération est meilleure mais par la suite, la situation est pire. L'oxydation de la surface n'est donc pas en cause.

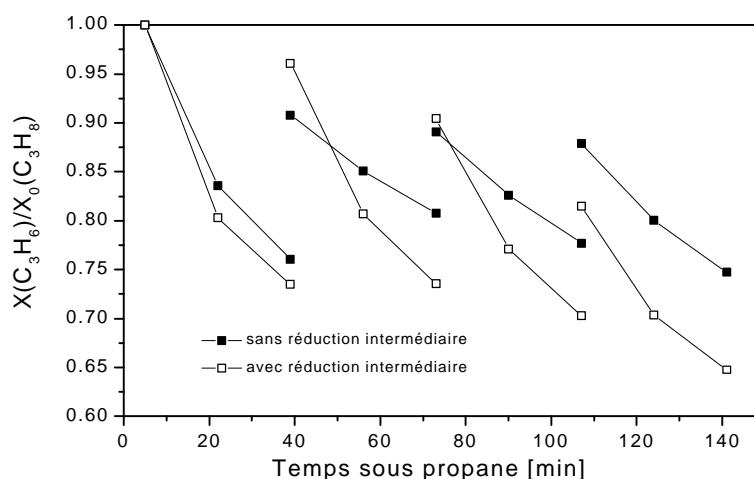


Figure 6-11 : insertion d'une étape de réduction à l'hydrogène entre la régénération et la déshydrogénation, 550°C, 1.4 bar, Pt-Sn/ASF, $\tau = 0.9 \text{ s}$

6.2.5 Réduction de la durée de déshydrogénation

La cause de l'agglomération (« sintering ») du platine lors de l'oxydation du coke paraît vraisemblable. Il y a deux solutions pour amoindrir cet effet :

- Temps sous propane réduit de 4 heures à quelques minutes. Ainsi la quantité de coke formé est moindre et l'oxydation suivante sera moins exothermique
- Abaissement de la concentration d'oxygène afin de diminuer la vitesse de combustion du coke et la hausse de température.

Ces deux alternatives ont été expérimentées et décrites ci-après et au chapitre 6.2.6.

Tout d'abord, un nouveau catalyseur a été préparé. Les conditions de travail sont les suivantes :

$$T_r = 550^\circ\text{C}$$

$$p_r = 1.4 \text{ bar}$$

$$m_{\text{cat}} = 0.749 \text{ g}$$

$$h_{\text{cat}} = 60 \text{ mm}$$

$$\tau = 5.1 \text{ s}$$

Chaque déshydrogénation n'a duré que 8 minutes. La régénération a duré en moyenne 1 heure pour ne plus observer que des traces de CO_2 . Les conversions initiales de propane ont été comparées à celles des déshydrogénations de 240 minutes.

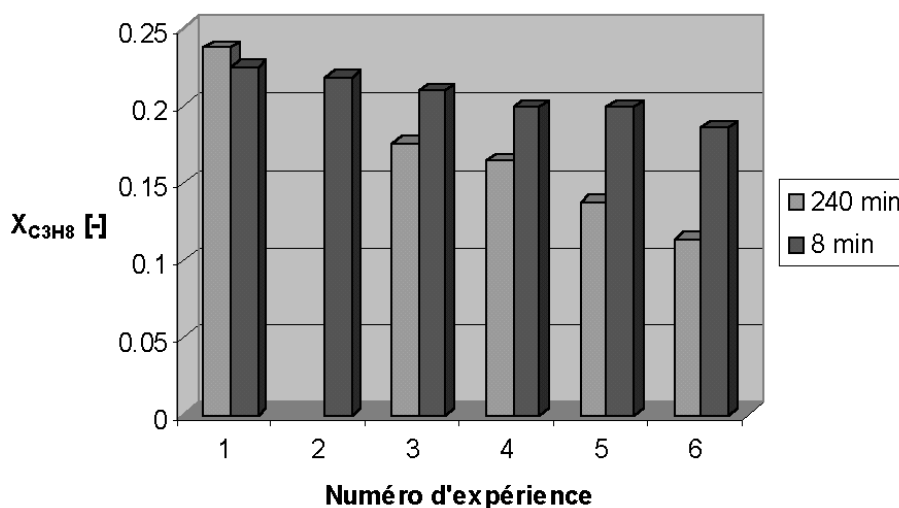


Figure 6-12 : conversion initiale sur catalyseur Pt-Sn/ASF pour chaque cycle, selon deux temps de déshydrogénation, régénération à 5% O_2 , 550°C , 1.4 bar, $\tau=5.1 \text{ s}$

La Figure 6-12 montre qu'avec des déshydrogénations de 8 minutes, une perte d'activité du catalyseur subsiste mais devient plus faible. Quantitativement, 6 cycles à 8 min sous propane font perdre au catalyseur autant d'activité qu'un seul cycle à 240 min sous propane. Cependant, d'un point de vue de productivité, une seule déshydrogénation de 240 min fournit beaucoup plus de propène que 6 déshydrogénations de 8 min (= 48 min). Les longs cycles sont donc préférables.

La quantité de coke déposé durant ces 8 minutes est-elle importante ? La Figure 6-13 présente (groupe de courbes du bas) les concentrations en CO_2 . L'intégration de la moyenne de ces courbes recense $\sim 200 \mu\text{mol}$ de CO_2 contre $\sim 800 \mu\text{mol}$ pour les réactions de 4 heures. Le quart du carbone déposé se fait pendant les 8 premières minutes de la

réaction (3% de 240 min). La formation de coke est donc très rapide au début de la déshydrogénation.

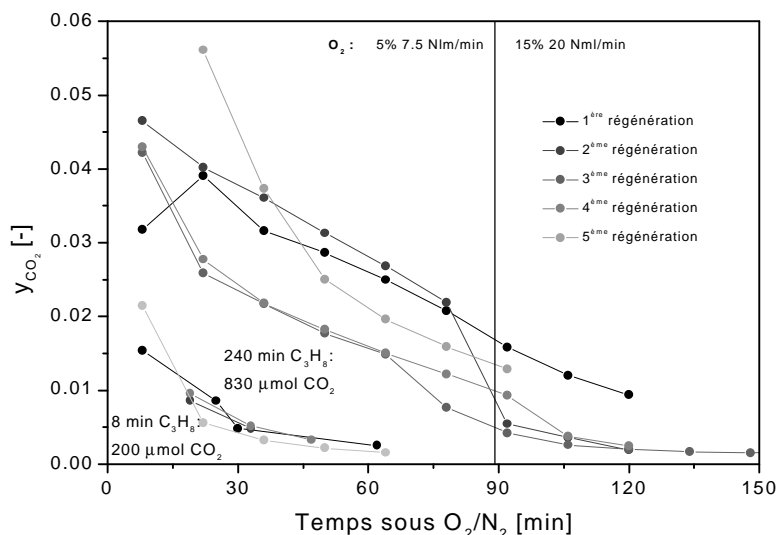


Figure 6-13 : diminution de la quantité de coke par abaissement de la durée de déshydrogénation, Pt-Sn/ASF, 550°C, 1.4 bar

En conclusion, réduire la quantité de coke afin d'éviter l'éventuelle hausse de température lors de la régénération n'est pas concluante. Il semble plutôt que la désactivation du catalyseur soit liée au temps total durant lequel le catalyseur est à 550°C (altération liée à la température uniquement)

6.2.6 Régénération douce

Afin de minimiser la hausse de température lors de l'oxydation, la régénération a été effectuée avec de l'oxygène 2% au lieu de 5%. Plusieurs cycles ont été répétés avec le même catalyseur afin de voir l'évolution de son activité initiale. La déshydrogénation a duré 8 minutes.

La Figure 6-14 présente une désactivation irréversible importante après chaque cycle de déshydrogénation-régénération. La perte d'activité est de surcroît la même (env. 20%) qu'avec une régénération à O_2 5% (cf. Figure 6-12). L'éventuelle hausse de température à la surface lors de l'oxydation ne semble donc pas responsable de cet effet.

En conclusion, l'abaissement de la concentration d' O_2 n'a pas restreint la perte d'activité du catalyseur. Celle-ci ne semble à nouveau pas due au « sintering » du Pt apparaissant précisément au cours de la régénération.

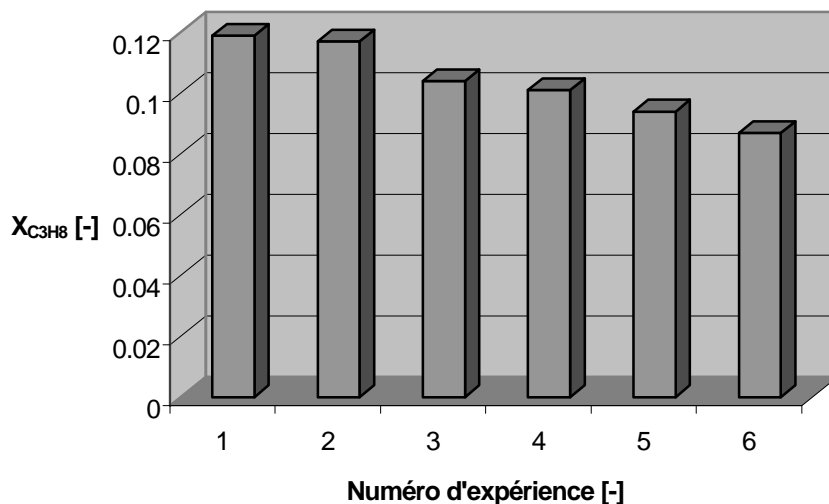


Figure 6-14 : perte d'activité du catalyseur Pt-Sn/ASF avec régénération à O_2 2%, 550°C, 1.4 bar, $\tau=2.0$

Pour conclure ce chapitre, les mêmes problèmes de non-récupération de l'activité du catalyseur neuf se sont posés sur poudre et sur ASF. Mais sur les poudres, la sélectivité en propène augmente à chaque cycle alors qu'elle diminue sur ASF.

L'abaissement de la fraction molaire du propane diminue faiblement la formation de coke mais rend le réacteur nettement moins productif à cause de la dilution.

L'impossibilité de retrouver l'activité du catalyseur neuf persiste malgré une plus longue régénération, malgré une plus faible concentration d'oxygène et malgré des déshydrogénations plus courtes (sensés limiter le sintering du Pt lors de la régénération).

Cette perte d'activité après chaque cycle ne peut pas être due à la formation d'oxydes de platine, car ceux-ci n'apparaissent qu'au-dessus de 600°C [1]. L'introduction d'une étape de réduction au H_2 n'a d'ailleurs pas amélioré la situation.

Une raison peut être la formation de coke impossible à oxyder et augmentant à chaque cycle. Webb al. [4] ont montré que seul 56% du coke déposé sur un catalyseur Pt/ Al_2O_3 pouvait être retiré par traitement à l' O_2 à 600°C. Cependant, l'idée que la surface s'agglomère ou s'altère lentement à 550°C, quels que soient les réactifs, reste valable. Cet effet a été confirmé par une expérience simple. Deux mesures quasiment identiques ont été réalisées. L'une consiste en une déshydrogénation d'une heure, suivie d'une régénération de 35 minutes (5% O_2) et d'une autre déshydrogénation. L'autre mesure est identique sauf que le catalyseur a été maintenu 16 heures sous N_2 à 550°C après la régénération. Il apparaît clairement, Figure 6-15, que cette longue étape sous azote modifie l'activité du catalyseur. Malgré une régénération identique, la conversion du

propane est plus faible comparée à la séquence sans passage sous azote. Ce dernier étant absolument inerte dans ces conditions, seul la température peut être responsable des modifications de la surface catalytique.

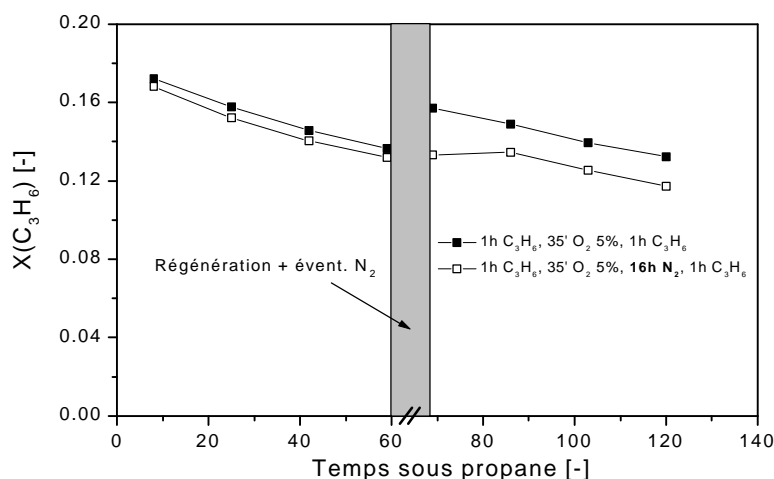


Figure 6-15 : perte irréversible d'activité par traitement à 550°C sous azote, 1.4 bar, $h_{\text{cat}}=20$ mm, $\tau=0.86$ s, 70 fibres

6.3 Références bibliographiques

1. G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. Wiley-Vch, volume 5, 1997.
2. I. B. Yarusov, E. V. Zatolokina, N. V. Shitova, A. S. Belyi, and N. M. Ostrovskii, Propane Dehydrogenation over Pt-Sn Catalysts, *Catalysis Today*, 13, 655-658 (1992).
3. M. Larsson, N. Henriksson, and B. Andersson, Estimation of Reversible and Irreversible Coke by Transient Experiments, *Stud Surf Sci Catal*, 111, 673-680 (1997).
4. G. Webb, I. M. Matheson, S. D. Jackson, and J. Grenfel, An Isotope Labelling Study of the Deactivation of a Pt/Alumina Catalyst Used for Propane Dehydrogenation, *Catalyst Deactivation, Studies in Surface Science and Catalysis*, 88, 297-304 (1994).

7

Réacteurs membranaires et opérations périodiques

7.1 Bilans énergétiques

Il convient de rappeler le principe du réacteur membranaire autotherme. D'un côté de la membrane perméable à l'hydrogène se déroule la déshydrogénation endothermique. Celle-ci consomme de la chaleur. Du coke se forme consommant également de l'énergie. Le H_2 formé traverse la membrane et est oxydé par de l'air fournissant une certaine quantité de chaleur. Cet air brûle également le coke déposé sur le deuxième catalyseur, constituant une deuxième source de chaleur. Les flux entrants (propane et air) doivent également être chauffés. La Figure 7-1 résume les différentes sources et consommation de chaleur du système.

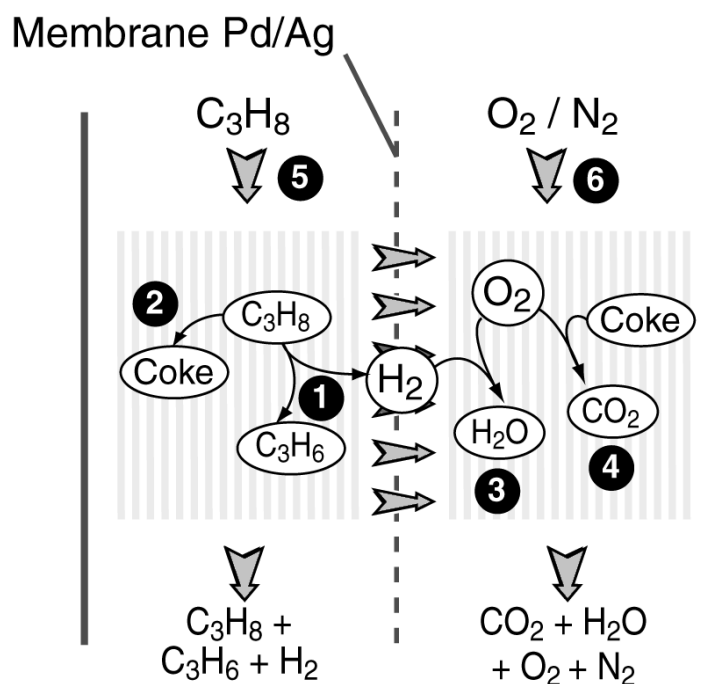


Figure 7-1 : Bilan énergétique sur le réacteur membranaire autotherme

Légende de la Figure 7-1 :

(1) Déshydrogénation	endothermique
(2) Formation de coke	endothermique
(3) Oxydation de l'hydrogène en eau	exothermique
(4) Oxydation du coke en CO ₂	exothermique
(5) Chauffage du propane entrant	endothermique
(6) Chauffage de l'air entrant	endothermique

Chaque source ou consommation de chaleur a été estimée quantitativement et individuellement à 1 atmosphère afin de calculer un bilan total énergétique. Ceci a pour but de savoir si le système fournit plus de chaleur qu'il n'en consomme.

Les hypothèses sont les suivantes :

- La température est de 550°C uniformément.
- Le flux de propane et d'air sont de 8 Nml/min
- La conversion est de 20%.
- La sélectivité du propène est de 95%. Avec l'hydrogène, ce sont les seuls produits de réaction sortant du réacteur.
- La sélectivité du coke (par rapport au propane) est fixée arbitrairement à de 5%. Il est issu de la réaction $C_3H_8 \rightarrow 3 C + 4 H_2$.
- Il y a autant de H₂ formé que de C₃H₆.
- La chaleur des produits sortants n'est pas récupérée.

Déshydrogénation

Considérons que :

- $\Delta H_r^{25^\circ C, 1 \text{ atm}} = 124.2 \text{ kJ/mol}$ [1]
- Flux de propane = 8 Nml/min $\equiv 5.95 \text{ } \mu\text{mol/s}$
- $X(C_3H_8) = 0.2$

Il est nécessaire de calculer l'enthalpie de réaction à 550°C. Celle-ci est estimée à l'aide des capacités calorifiques du propane, du propène et de l'hydrogène, cf. équations 5-20 à 5-22 (page 78).

L'Equation 7-1 selon la loi de Hess permet ensuite de calculer l'enthalpie de réaction à 550°C.

$$\Delta H_r^{550^\circ C} = \sum_i \int_{25+273}^{550+273} n_i C_p^i(T) dT + \Delta H_r^{25^\circ C} \quad \text{Equation 7-1}$$

Où : n_i : coefficient stœchiométrique du composé i [-]
 indice i : composé (propane, propène ou hydrogène)

Un graphique de ΔH_r en fonction de la température est donné à la Figure 7-2. L'enthalpie à 550°C est donc de 129 kJ/mol, ce qui diffère peu de la valeur à 25°C.

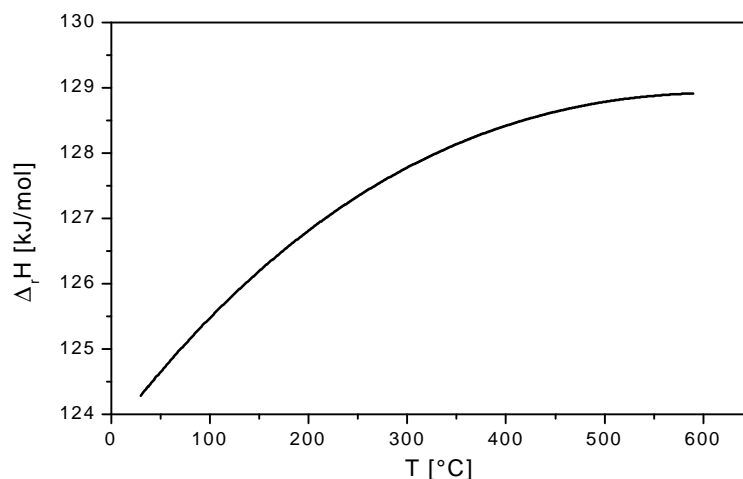


Figure 7-2 : enthalpie de déshydrogénation du propane selon la température calculée d'après la Equation 7-1

Après multiplication par le débit molaire et la conversion, la puissance consommée par la réaction est :

153 mW

Formation du coke

Considérant que :
 - $\Delta H_r^{550^\circ\text{C}} = 129 \text{ kJ/mol}$ [2]
 - Vitesse de formation du coke = $0.05 \times 0.2 \times 5.95 \text{ } \mu\text{mol/s} = 0.06 \text{ } \mu\text{mol/s}$

la puissance consommée est : **8 mW**

Combustion de l'hydrogène

Considérant que :
 - $\Delta H_r^{550^\circ\text{C}} = -226 \text{ kJ/mol}$ [3] adapté à 550°C selon [4]
 - Flux d' H_2 = $0.95 \times 0.2 \times 5.95 \text{ } \mu\text{mol/s} = 1.13 \text{ } \mu\text{mol/s}$

la puissance fournie par l'oxydation est : **255 mW**

Combustion du coke

Il est difficile d'estimer cette puissance car la réaction de combustion du coke n'est pas régulière. Elle se produit essentiellement au début du cycle. Seul une valeur indicative sera donc calculée (à 25°C).

Considérant que :

- Flux d'air = 5.95 $\mu\text{mol/s}$ \rightarrow Flux d'O₂ = 1.19 $\mu\text{mol/s}$
- La moitié du O₂ environ est consommée pour l'oxydation de H₂
- Il reste donc 0.6 $\mu\text{mol/s}$ de O₂ pour oxyder le coke
- $\Delta H_r^{25^\circ\text{C}} = -394 \text{ kJ/mol}$ [3]

la puissance produite est : **0 à 240 mW**

Chauffage du flux de propane

Considérons que :

- $\Delta T = 525 \text{ K}$
- Flux de propane = 5.95 $\mu\text{mol/s}$

l'énergie nécessaire pour chauffer le propane dépend de sa capacité calorifique. Mais cette dernière dépend de la température selon l'Equation 5-20 (page 78). Il faut ensuite intégrer cette fonction selon l'Equation 7-2.

$$P = \int_{25+273}^{550+273} C_p^{C_3H_8}(T) dT \cdot \dot{n}_{C_3H_8} \quad \text{Equation 7-2}$$

Où : $\dot{n}_{C_3H_8}$: flux molaire de propane [mol/s]
 P : puissance [W]

la puissance consommée est : **378 mW**

Chauffage du flux d'air

Considérant que :

- $\Delta T = 525 \text{ K}$
- Flux d'air = 5.95 $\mu\text{mol/s}$

et en utilisant le même raisonnement que pour le flux de propane, la puissance consommée est :

94 mW

Résumé des puissances :

Exothermique		Endothermique	
Oxydation du coke	0-240 mW	Déshydrogénation	153 mW
Oxydation du H ₂	255 mW	Formation du coke	8 mW
		Chauffage C ₃ H ₈	378 mW
		Chauffage air	94 mW
TOTAL		255-495 mW	633 mW

Si l'on considère le chauffage des flux entrants (propane et air), le bilan est défavorable. Par contre si l'énergie des flux sortants est utilisée pour préchauffer ces flux entrants (dans la réalité, la totalité de l'énergie ne peut cependant pas être récupérée), les 255 mW de l'oxydation de l'hydrogène sont amplement suffisants pour subvenir à la déshydrogénation et à la formation du coke (161 mW). Le procédé industriel devrait donc utiliser des échangeurs de chaleur pour récupérer la chaleur des produits de réaction. Le bilan serait alors positif à $0-240 + 255 - 153 - 8 = \mathbf{94-334 \text{ mW de chaleur fournie}}$.

Ce bilan ne tient pas compte des pertes de chaleur vers l'environnement. A l'échelle de laboratoire, celles-ci sont grandes vis-à-vis de la puissance de la réaction. Il faut 70 W pour stabiliser le réacteur en utilisant une isolation efficace, à comparer aux ~100-300 mW fournis par le réacteur ($300 \times$ plus).

Dans le cadre de cette étude, le réacteur sera toujours chauffé par une résistance électrique. C'est à l'échelle industrielle (où plusieurs réacteurs membranaires peuvent être juxtaposés) que le système peut être autotherme. Là, le volume total des réacteurs est supérieur et la surface d'échange avec l'environnement est moindre (par unité de volume). C'est donc uniquement en mettant à grande échelle le réacteur membranaire que la chaleur fournie chimiquement permettrait de garder le système à sa température de travail.

7.2 Perméabilité de la membrane

Afin d'éliminer efficacement le H₂ de la zone de déshydrogénation, la surface de la membrane doit être importante par rapport au volume du lit catalytique. En se basant sur une forme cylindrique (tube) de la membrane, un petit diamètre est nécessaire. Il existe donc une relation entre le diamètre de la membrane et le flux d'hydrogène hors du lit catalytique. Il faut cependant que le diamètre des tubes permette encore l'installation du catalyseur. Un diamètre d'environ 1 mm est certainement la limite inférieure. C'est pourquoi un réacteur multitubulaire a été développé. Il est composé de 16 tubes en alliage Pd-Ag d'un diamètre extérieur de 1.6 mm. Chacun de ces tubes sera garni de 4 brins catalytiques (ASF).

7.2.1 Cinétique de transport

Le transport de l'hydrogène de la zone I à la zone II (cf. figure 2-12, page 28) peut être décomposé comme suit [5] :

- 1) Chemisorption réversible dissociative de l'hydrogène sur la surface de la membrane
- 2) Dissolution réversible de l'atome d'hydrogène de surface dans la couche de métal
- 3) Diffusion de l'hydrogène atomique dans la membrane

Le flux des atomes d'hydrogène dans le métal doit dépendre linéairement de leur différence de concentration sur chaque surface de la membrane. Mais la formation de deux atomes à la surface provient d'une seule molécule d'hydrogène :



Si l'équilibre de l'Equation 7-3 est respecté, la concentration de surface des H est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de H_2 dans la phase gazeuse.

Scherer [6] a étudié le flux d'hydrogène à travers une membrane en tout point identique à celle utilisée dans ce travail (multitubulaire). L'Equation 7-4 a été déduite de mesures de flux empiriquement.

$$F = 4.08 \cdot 10^{-8} e^{\frac{-327}{T}} \frac{\sqrt{p_I} - \sqrt{p_{II}}}{e_{\text{memb}}} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad \text{Equation 7-4}$$

Où :

T	température [K]
e_{memb}	épaisseur de la membrane [m]
$p_{I,II}$	pression partielle de H_2 dans les zones I & II [Pa]

Cette équation fait bien intervenir les pressions partielles d'hydrogène à la puissance 0.5.

Si la concentration d'hydrogène dans la zone II est nulle grâce à la présence d'oxygène, l'Equation 7-4 peut se résumer (en terme de concentration de H_2 cette fois) par :

$$F = k_d \sqrt{C_{\text{H}_2}} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad \text{Equation 7-5}$$

A 550°C et avec une membrane de 70 μm , la vitesse apparente de diffusion de H_2 vaut :

$$k_d = 0.03 \text{ mol}^{1/2} \text{ m}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

7.2.2 Modélisation dans un tube membranaire

Afin d'évaluer la performance des tubes membranaires de 1.6 mm, la situation suivante a été modélisée : les tubes sont alimentés en hydrogène dilué dans de l'azote. Les gaz circulent dans le tube et, au fur et à mesure, le H_2 diffuse au travers de la membrane jusqu'à ce que sa concentration soit nulle. La concentration de H_2 en dehors de la membrane est fixée à zéro. Ce modèle considère pour l'instant que la vitesse de diffusion des gaz à l'intérieur du tube est suffisante pour qu'il n'y ait pas de gradients radiaux de concentration.

Un schéma du système est présenté à la Figure 7-3.

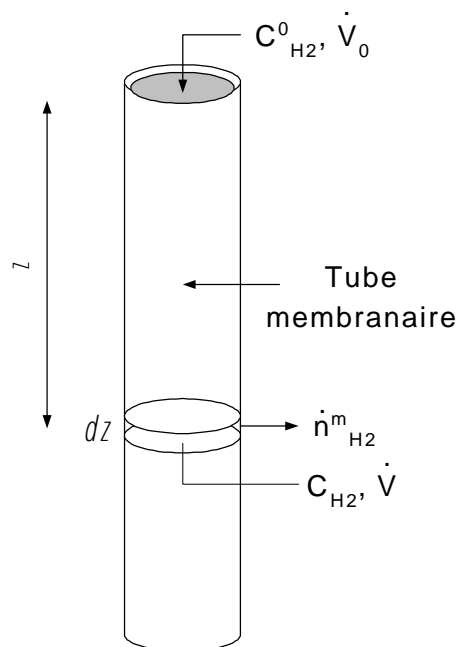


Figure 7-3 : modélisation d'un tube membranaire afin d'estimer le profil axial de concentration de H_2

Les conditions théoriques sont :

- Le flux total dans les 16 tubes est de 37.5 Nml/min (2.3 Nml/min par tube)
- La fraction molaire du $H_2 = 0.2$
- Porosité du catalyseur = 0.83
- $k_d = 0.03 \text{ mol}^{1/2} \text{ m}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$
- Pression totale = 1.4 bar, température = 550°C

Le bilan de matière sur H_2 définit le modèle (Equation 7-6) et l'Equation 7-7 exprime la vitesse débitante variable selon la concentration de H_2 .

$$u(z) \frac{dC_{H_2}(z)}{dz} + C_{H_2}(z) \frac{du(z)}{dz} = - \frac{4k_d}{d_{mem}} \cdot e \sqrt{C_{H_2}} \quad \text{Equation 7-6}$$

$$u(z) = u_0 \left(\frac{1 - y_{H_2}^0}{1 - y_{H_2}^0 \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^0}} \right) \quad \text{Equation 7-7}$$

Où :	C_{H_2}	concentration d'hydrogène [mol/m ³]
	d_{mem}	diamètre intérieur du tube membranaire [m]
	k_d	constante de diffusion de l'hydrogène [mol ^{1/2} m ^{-1/2} s ⁻¹]
	u	vitesse débitante [m/s]
	y_{H_2}	fraction molaire d'hydrogène [-]
	z	coordonnée axiale [m]
	e	porosité du catalyseur [-]
	Indice ou exposant 0 : à l'entrée du tube	

Les équations tiennent compte de la diminution du flux volumique par perte d'hydrogène. Elles considèrent aussi que la concentration d'hydrogène du côté perméat est nulle (combustion).

La résolution de ces deux équations fournit C_{H_2} en fonction de la coordonnée axiale z . La Figure 7-4 présente le profil de cette concentration. Au début, celle-ci baisse linéairement puis la diminution de la concentration ralentit jusqu'à épuisement de l'hydrogène vers 1.6 mm. Ceci correspond à un temps de passage d'environ 0.4 s. La distance dans le tube nécessaire à l'élimination de tout l'hydrogène est donc très courte. Elle est égale environ au diamètre du tube.

Ceci démontre la grande efficacité théorique de la membrane en palladium-argent, mais ces résultats peuvent être irréalistes si la vitesse de diffusion du H_2 dans N_2 n'est pas suffisante. En effet, dans ce cas, un profil radial de concentration d'hydrogène se développe et limite son transfert jusqu'à la membrane.

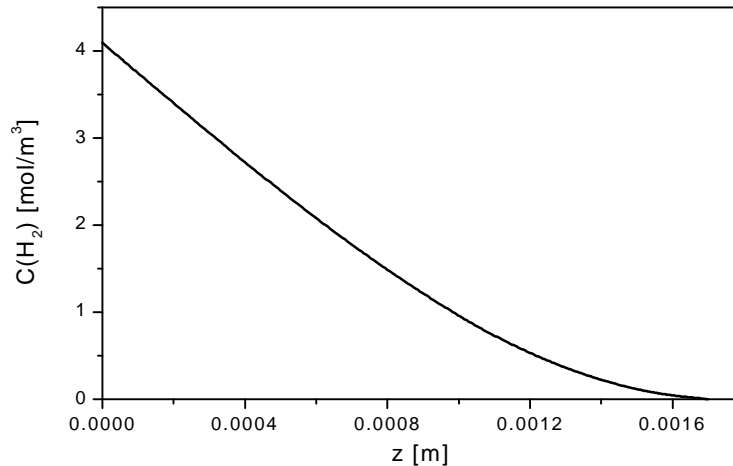


Figure 7-4 : profil de concentration d'hydrogène dans un tube membranaire de 1.6 mm, 550°C, 1.4 bar, 20% H₂ dans N₂, débit total 2.3 Nml/min

Afin d'estimer ce temps de diffusion par rapport au temps de passage de 0.4 s, la considération suivante a été faite. Le temps caractéristique de diffusion est défini par :

$$t_d = \frac{L^2}{D} \quad \text{Equation 7-8}$$

Où : L longueur caractéristique (ici, rayon du tube) [m]
D coefficient de diffusion [m²/s]

Le coefficient de diffusion est très variable selon les gaz et surtout selon la température. Une équation basée sur la théorie de diffusion dans des systèmes binaires à basse et moyenne pression est fournie par Reid et al. [4]. Elle a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans N₂ à 550°C et 1.4 bar précisément. La valeur est :

$$D(H_2-N_2)^{550^\circ C, 1.4 \text{ bar}} = 2.97 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

A titre de comparaison, la même valeur dans du propane au lieu de l'azote donne :

$$D(H_2-C_3H_8)^{550^\circ C, 1.4 \text{ bar}} = 1.84 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

Le temps caractéristique de diffusion vaut donc (L = 0.8 mm) dans l'azote 2 ms. Ceci est plus de deux cents fois inférieur au temps de passage ci-dessus. On en conclut donc que l'étape limitante du transfert d'hydrogène est bien le passage dans la membrane et que le modèle est réaliste. La diffusion radiale du H₂ dans N₂ n'est pas contraignante. Le profil de la Figure 7-4 est donc proche de la réalité.

Comme conclusion supplémentaire, l'alimentation des tubes membranaires en H_2 ne permettra pas d'expérimenter l'effet thermique de l'oxydation du perméat. En effet, en présence d'oxygène dans la zone II (extérieure), un point chaud va se former au début de la membrane uniquement puisque c'est à cet endroit que le H_2 diffuse. Cette situation n'est pas représentative d'une déshydrogénation où l'hydrogène est synthétisé tout le long du lit catalytique (pas de point chaud). Cet effet thermique ne pourra être étudié qu'au cours d'une déshydrogénation.

7.2.3 Essais de perméabilité

Malgré ces résultats indiquant que la perméabilité de la membrane est théoriquement très grande, il convient de vérifier cela expérimentalement par une procédure simple. L'opération consiste à envoyer, à 550°C , dans la zone I (cf. figure 3-3, page 46) les 37.5 Nml/min de H_2 20%. La zone extérieure (zone II) est alimentée à co-courant en azote à 375 Nml/min. Les 16 tubes sont dans ce cas garnis de chacun 4 brins non imprégnés (aluminoborosilicate) sur toute leur longueur. La porosité est de 0.84. L'idée est de contrôler si après le passage dans les tubes, la concentration de H_2 s'est équilibrée entre les deux flux. Vu le rapport de 10 entre eux, la fraction molaire finale théorique est de 1.83% de chaque côté.

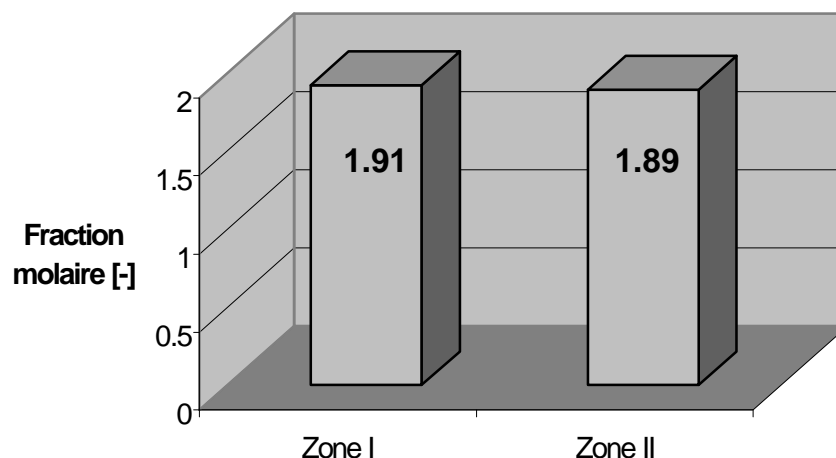


Figure 7-5 : fractions molaires de H_2 après équilibrage dans les tubes membranaires, 550°C , 1.4 bar, 37.5 Nml/min H_2 20% dans zone I, 375 Nml/min N_2 dans zone II, co-courant

Le débit de 37.5 Nml/min représente un temps de passage de 3.5 s sur une longueur de membrane de 180 mm. Ce temps de passage est volontairement plus court que celui qui

sera rencontré lors des déshydrogénations. Ainsi, si l'équilibre se fait parfaitement à 37.5 Nml/min, il sera aussi garanti à des débits plus faibles.

La Figure 7-5 présente les deux fractions molaires de sortie. Les valeurs des zones I & II sont respectivement 1.91% et 1.89%. Malgré une moyenne légèrement au-dessus de 1.83% (attribuée aux petites erreurs de calibrage GC), on constate que l'équilibre est bien atteint. Il a donc aussi été démontré expérimentalement que les membranes de 1.6 mm de diamètre sont tout à fait efficaces pour retirer l'hydrogène de synthèse lors des futures déshydrogénations.

7.3 Modélisation d'un réacteur membranaire

L'utilisation de ces tubes membranaires performants doit permettre de retirer l'hydrogène de synthèse et de limiter fortement la réaction en retour. En utilisant les paramètres cinétiques du chapitre 5.3 (page 73), il est possible de simuler les profils de concentrations dans le lit catalytique et d'en déduire la conversion.

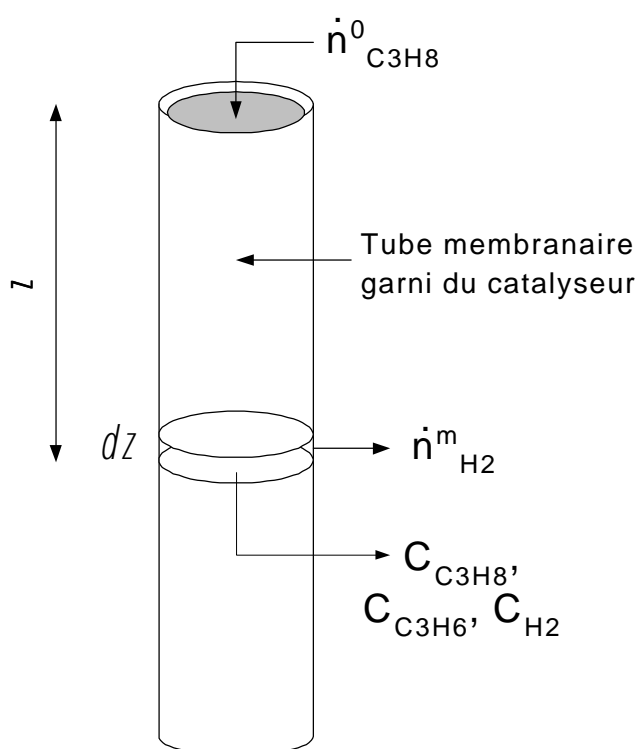


Figure 7-6 : modélisation du réacteur multitubulaire garni du catalyseur Pt-Sn/ASF

Définition du modèle

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- La cinétique de la déshydrogénation (et de la réaction retour) est la suivante. Les ordres partiels sont égaux à 1 :



La constante d'équilibre est donc :

$$K_e = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6][\text{H}_2]}{[\text{C}_3\text{H}_8]} \quad [\text{mol} / \text{m}^3] \quad \text{Equation 7-10}$$

- La diffusion au travers de la membrane se fait selon la cinétique suivante (cf. chapitre 7.2.1 Cinétique de transport) :

$$F = k_d \sqrt{C_{\text{H}_2}} = \frac{k_d}{\sqrt{RT}} \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad [\text{mol} / \text{m}^2 / \text{s}] \quad \text{Equation 7-11}$$

L'équation considère que la concentration d'hydrogène est nulle de l'autre côté de la membrane. Ceci est réaliste puisque cet hydrogène sera oxydé par O₂.

- Les profils de concentration de propane, propène et d'hydrogène sont intégrés sur la longueur du réacteur tubulaire.
- La pression est constante dans le réacteur. Il n'y a donc pas de gradient de pression dans le lit. Ceci reste admissible puisque la perte de charge dans le lit est de quelques dizaines de mbar, contre 1400 mbar de pression absolue. La considération d'un système isobare compliquera la résolution mathématique des équations différentielles du modèle.
- Il n'y a pas de profils de concentration radiaux, le réacteur est du type piston. Ceci est tout à fait acceptable vu que le garnissage structuré assure un écoulement homogène des gaz et que le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.

Les équations différentielles du système sont :

$$u(z) \frac{dC_p(z)}{dz} + C_p(z) \frac{du(z)}{dz} = -k_r \cdot C_p(z) + \frac{k_r}{K_e} C_y(z) \cdot C_h(z) \quad \text{Equation 7-12}$$

$$u(z) \frac{dC_y(z)}{dz} + C_y(z) \frac{du(z)}{dz} = k_r \cdot C_p(z) - \frac{k_r}{K_e} C_y(z) \cdot C_h(z) \quad \text{Equation 7-13}$$

$$u(z) \frac{dC_h(z)}{dz} + C_h(z) \frac{du(z)}{dz} = k_r \cdot C_p(z) - \frac{k_r}{K_e} C_y(z) \cdot C_h(z) - \frac{4k_d}{de} \sqrt{C_h(z)} \quad \text{Equation 7-14}$$

$$u(z) = u_0 \frac{C_p(z) + C_y(z) + C_h(z)}{C_p(z) + C_y(z)} \quad \text{Equation 7-15}$$

Où est:	C_p	concentration de propane [mol/m ³]
	C_y	concentration de propylène [mol/m ³]
	C_h	concentration d'hydrogène [mol/m ³]
	d	diamètre du tube [m]
	k_d	constante de diffusion de H ₂ dans la membrane [mol ^{1/2} m ^{-1/2} s ⁻¹]
	K_e	constante d'équilibre [mol/m ³]
	k_r	constante de vitesse de déshydrogénation [s ⁻¹]
	u	vitesse débitante dans le réacteur [m/s]
	z	coordonnée sur la longueur du réacteur [m]
	e	porosité du catalyseur [-]

Avec les valeurs numériques :

$$C_p(0) = 20.46 \text{ mol/m}^3$$

$$d = 1.6 \text{ mm}$$

$$k_d = 0.03 \text{ mol}^{1/2} \text{ m}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

$$K_e = 1.259 \text{ mol/m}^3$$

$$k_r = 0.26 \text{ s}^{-1}$$

$$p_{\text{tot}} = 1.4 \text{ bar}$$

$$T = 550^\circ\text{C}$$

$$u_0 = 0.042 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (10.5 Nml/min dans les 16 tubes, 0.66 Nml/min dans 1 tube)}$$

$$\varepsilon = 0.83$$

La résolution de ce système d'équation par une méthode numérique est représentée graphiquement à la Figure 7-7. Les concentrations dans le réacteur membranaire sont comparées au réacteur sans membrane ($k_d=0$).

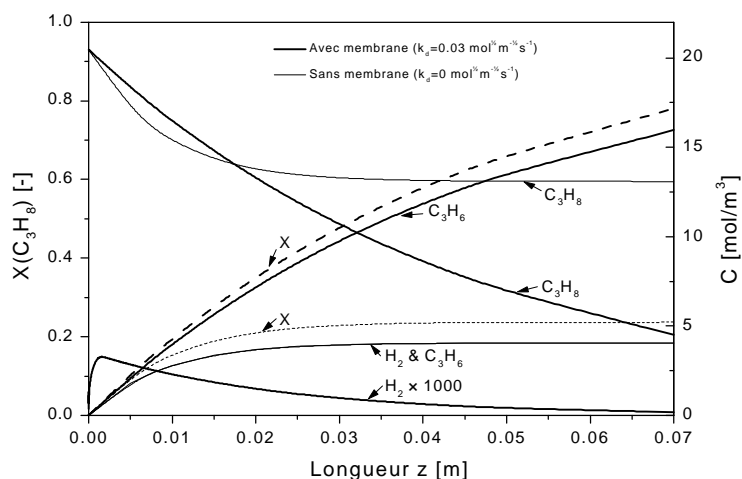


Figure 7-7 : simulation d'une déshydrogénation dans le réacteur multitubulaire, 550°C, 1.4 bar

D'emblée, la conversion de propane après 7 cm atteint presque 80%, contre 22% à l'équilibre dans le réacteur conventionnel. L'augmentation théorique de la conversion est donc très importante. Une longueur de 20 cm donnerait une conversion de 99%. La concentration d'hydrogène dans le réacteur membranaire passe par un maximum. Ceci est compréhensible par la plus grande vitesse de réaction au début du réacteur due à la haute concentration de propane. Mais en moyenne, cette concentration de H_2 est très faible (représentée après multiplication par 1000 sur le graphique).

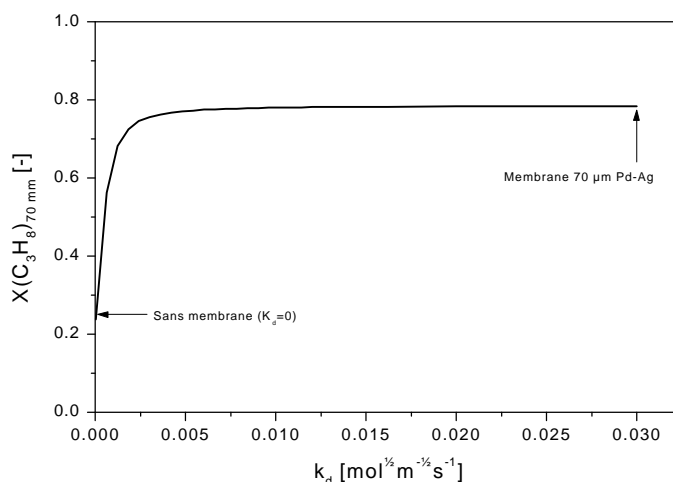


Figure 7-8 : dépendance de la conversion après 7 cm de réacteur selon la perméabilité de la membrane, 550°C, 1.4 bar

Une autre simulation avec un $k_d = 0.003 \text{ mol}^{1/2} \text{ m}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ (10 fois inférieur) provoque une conversion de 76%, soit 2% de moins. La perméabilité de la membrane n'est pas le facteur limitant. Il s'agit dans ce cas de la vitesse de déshydrogénation. D'ailleurs, la dépendance de la conversion selon la perméabilité de la membrane a été estimée et représentée graphiquement à la Figure 7-8. C'est seulement en dessous de $0.003 \text{ mol}^{1/2} \text{ m}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ que la perméabilité affecte la conversion et que la concentration d'hydrogène augmente dans le réacteur.

Les simulations indiquent donc que, si l'activité catalytique dans le réacteur membranaire est la même que dans le réacteur en quartz, de très hautes conversions peuvent être atteintes dans un réacteur d'environ 10 cm de long seulement.

7.4 Déshydrogénation dans les réacteurs membranaires

Il convient d'étudier pas à pas le passage au réacteur membranaire. Le réacteur multitubulaire a été utilisé en premier lieu. Tout d'abord, seul la zone I (intérieur des tubes) a été garnie du catalyseur ASF afin d'étudier l'effet cinétique de l'élimination de l'hydrogène. Dans la zone II, de l'air peut être injecté en quantité suffisante pour oxyder tout le H_2 traversant la membrane, cf. Figure 7-9. Mais il est également possible, pour les expériences préalables, d'injecter de l'azote à haut débit. Dans ce cas, l'hydrogène est chassé ou « soufflé » en dehors du réacteur. Mais cette technique risque de ne pas amener absolument à zéro la concentration de H_2 côté perméat, contrairement à l'oxydation.

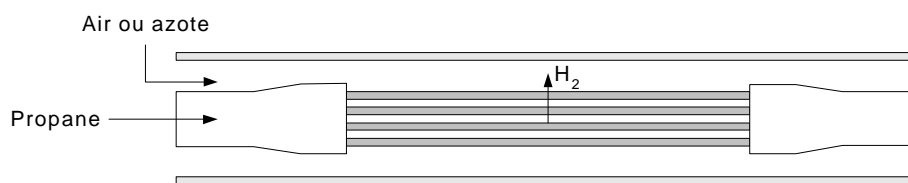


Figure 7-9 : réacteur multitubulaire pour les mesures préalables de déshydrogénation

Le but de ce montage est de comparer la conversion obtenue avec celle du réacteur conventionnel.

7.4.1 Activité catalytique de la membrane

Mais l'adjonction d'une membrane en alliage de palladium peut avoir un effet secondaire. Il s'agit de son activité catalytique. En effet, le Pd peut catalyser la déshydrogénation. Une mesure a donc été réalisée pour déceler une éventuelle influence.

Le catalyseur a été remplacé par des fibres non imprégnées donc non actives. Seule la membrane de palladium-argent peut avoir un effet catalytique. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

550°C, 1.4 bar

$\dot{V}_{C_3H_8} = 5.4 \text{ Nml/min}$

$h_{\text{cat}} = 105 \text{ mm}$, 64 fibres (16×4 fibres)

$\epsilon = 0.84$

La conversion du propane est très faible (0.5%). Les produits principaux sont le propène et l'éthène. L'effet de la membrane est donc négligeable lors des déshydrogénations.

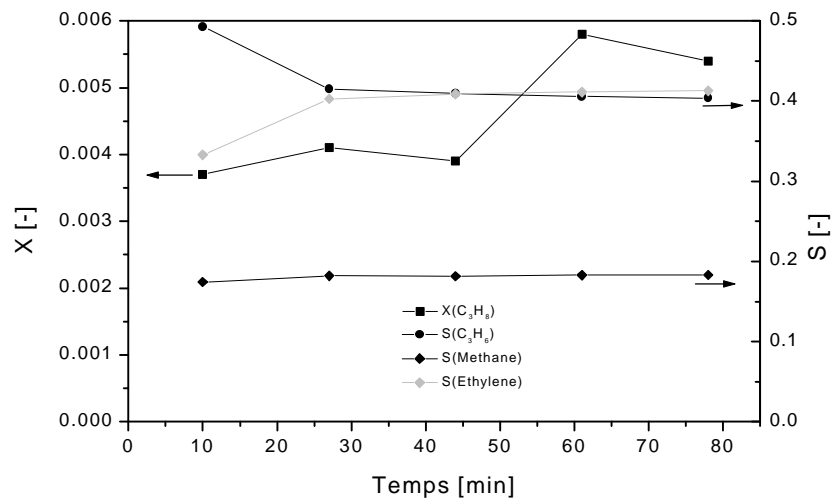


Figure 7-10 : très faible activité de la membrane Pd-Ag sur la déshydrogénation, 550°C, 1.4 bar, $\tau=14.5 \text{ s}$

7.4.2 Déshydrogénation avec dilution du perméat

Les 16 tubes membranaires ont été remplis par 4 brins catalytiques d'une longueur de 135 mm. Ces lits sont placés dans la partie inférieure des tubes afin que l'hydrogène ne puisse plus traverser la membrane lorsqu'il quitte le lit.

La porosité a été calculée d'après l'équation 5-1 (page 70) et vaut 0.84. Dans ce calcul, les effets de bord sont négligeables puisque les fibres sont souples et se répartissent de manière homogène dans le tube.

Une déshydrogénation a été réalisée sur ce catalyseur préalablement chauffé à 550°C à 10°C/min. Dans ce cas, le perméat a été dilué par un grand flux d'azote (zone II). Ceci a la particularité de provoquer un haut flux à travers la membrane, sans la hausse de

température qui serait provoquée par l'oxydation du perméat et qui modifierait les conditions réactionnelles.

Cette déshydrogénation a été comparée à une réaction identique sans membrane (réalisée dans un tube en quartz avec la même vitesse débitante et le même temps de passage). Afin d'obtenir la même porosité, l'équation 5-1 a à nouveau été utilisée. Il a fallu placer 67 fibres dans le tube de quartz de 6 mm de diamètre intérieur.

Les conditions expérimentales sont :

$$T_r = 550^\circ\text{C}, p_r = 1.4 \text{ bar}$$

$$h_{\text{cat}} = 130 \text{ mm}, m_{\text{cat}} = 1.54 \text{ g}, 64 \text{ fibres } (16 \times 4 \text{ fibres})$$

$$\tau = 19 \text{ s}$$

Le débit de propane est de 5.4 Nml/min et celui de l'azote circulant dans la zone II est de 114 Nml/min. Ce débit est suffisant pour bien diluer le perméat mais pas trop important, ce qui risquerait de faire baisser la température de la zone II par ventilation. Les gaz circulent à co-courant.

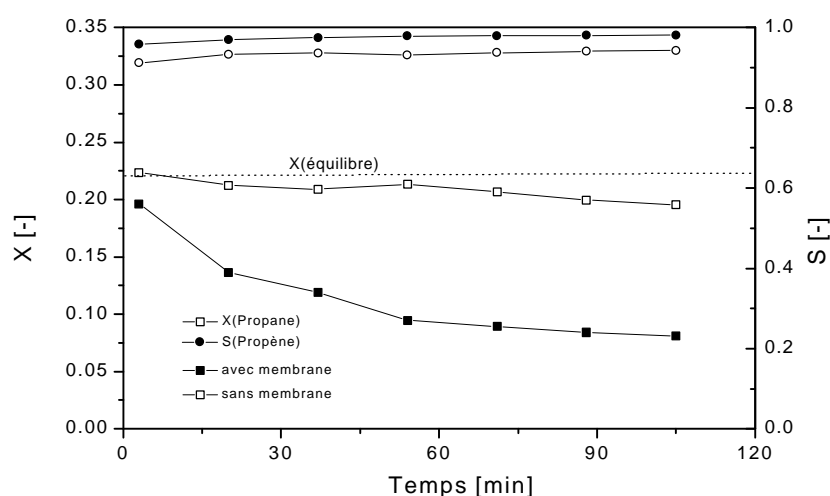


Figure 7-11 : comparaison des déshydrogénations avec et sans membrane, 550°C, 1.4 bar, perméat dilué avec de l'azote, catalyseur Pt-Sn/ASF, $\tau=19$ s

Force est de constater que la conversion est plus faible dans le réacteur membranaire, alors que l'on s'attendait à une augmentation par suppression de la réaction en retour. Sheintuch et Dessau [7] reportent que l'absence d'hydrogène dans la phase gazeuse du lit diminue l'activité du catalyseur à cause d'une cinétique dépendant de la concentration de H_2 . Lok et al. [8] ont proposé un mécanisme de déshydrogénation de l'isobutane :



Z : site actif

L'hydrogène n'a pas de rôle cinétique dans ce mécanisme et n'influence la conversion que du point de vue thermodynamique (équilibre). Un défaut d'hydrogène conduit selon ce schéma à une plus grande adsorption des groupes d'hydrocarbures et favoriserait la formation de l'oléfine.

Si ce mécanisme est transposable au propane, la faible conversion n'est due qu'à une modification des propriétés du catalyseur et non à la réaction. L'hydrogène, quand il est présent, peut jouer un rôle de réducteur de la phase active.

Globalement, l'avantage thermodynamique de l'absence d'hydrogène est fortement contrebalancé par un problème de désactivation du catalyseur.

En outre, la désactivation du catalyseur est plus rapide dans le réacteur membranaire. Ceci peut être expliqué par le schéma de la figure 2-7 (chapitre 2.1.3, page 19). En effet, Larsson et al. [9] précisent que la présence d'hydrogène permet de diminuer la formation de coke par réduction de ses précurseurs. Cet effet est confirmé par Ertl et al. [10] qui prétendent que lorsque l'hydrogène est présent dans le mélange réactionnel, il contribue à diminuer la désactivation du catalyseur par réduction des dialcènes et autres précurseurs de coke (par « spillover » de l'hydrogène du Pt sur les composés carbonés de la surface).

Quant à la sélectivité du propène, celle-ci passe de 0.94 à 0.98, ce qui est un gain non négligeable. Matsuda et al. [11] reportent qu'en quasi-absence d'hydrogène, les réactions indésirables comme l'hydroisomérisation ou l'hydrogènyse sont supprimées. Une autre étude évoque également cet effet [12] : l'hydrogène n'étant pas disponible pour des réactions parallèles, la production de méthane, qui limite la sélectivité du propène dans un réacteur conventionnel, est nettement moins importante dans un réacteur membranaire.

En conclusion, la conversion obtenue dans le réacteur multitubulaire est nettement en dessous des attentes. Elle est même inférieure à celle du réacteur conventionnel. Ceci est dû au manque d'hydrogène dans le lit catalytique favorisant la formation des précurseurs de coke. Mais une très bonne sélectivité en propène apparaît. Elle est liée au manque de H_2 supprimant les réactions d'hydroisomérisation ou d'hydrogènyse.

La conversion pourra être améliorée en augmentant :

- le temps de passage ou
- la température ou
- la concentration d'hydrogène dans le lit.

7.4.3 Déshydrogénation avec oxydation du perméat

Le système est identique à celui du chapitre 7.4.2, sauf que le flux d'azote est remplacé par 12.2 Nml/min d'air. Ce flux est largement suffisant pour oxyder tout le H_2 formé malgré une éventuelle haute conversion. Dans ce cas, aucun hydrogène n'a été détecté à la sortie du réacteur durant le déshydrogénation. Il a donc efficacement été oxydé par l'air.

La Figure 7-12 présente le même type de courbes que ci-dessus. La conversion moyenne avec oxydation du perméat est toujours faible. Mais la sélectivité en propène dans le réacteur membranaire est encore supérieure (98%) à celle du réacteur conventionnel. Dans tous les cas, elle est nettement supérieure aux sélectivités des procédés industriels cités au chapitre 2.1.4 (page 22) qui sont de 80-90%.

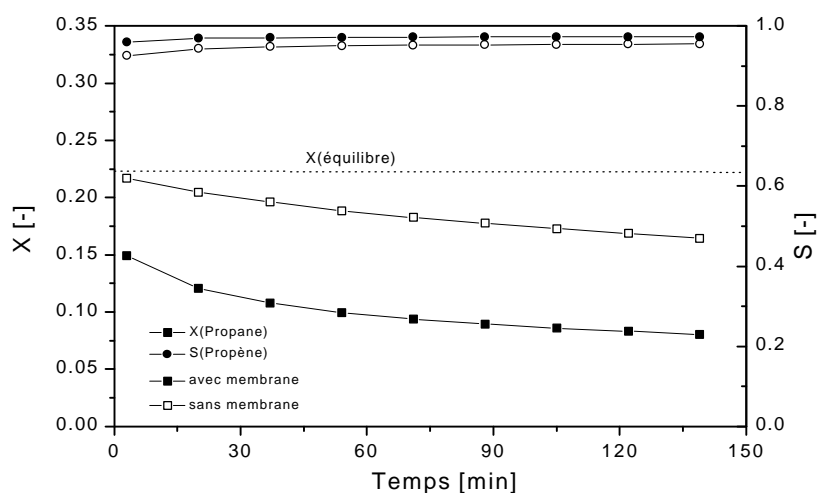


Figure 7-12 : comparaison des déshydrogénations avec et sans membrane, 550°C, 1.4 bar, perméat oxydé par 12.2 Nml/min d'air, catalyseur Pt-Sn/ASF, $\tau=19$ s

L'effet de l'oxydation du perméat sur la température du réacteur sera étudié au chapitre 7.5.

7.4.4 Perméabilité membranaire après déshydrogénation

Une mesure identique au chapitre 7.2.3 (Essais de perméabilité) a été réalisée après 140 minutes de déshydrogénation. Du coke peut se former sur la membrane catalytiquement active et diminuer sa perméabilité. On a vu qu'une diminution d'un facteur 10 de ce paramètre n'affecte théoriquement pas la réaction. Quoiqu'il en soit, les fractions molaires de H_2 se sont à nouveau bien égalisées dans le réacteur, ce qui indique que la perméabilité est toujours très bonne.

7.4.5 Etude quantitative du coke déposé dans le réacteur membranaire

De l'air dilué a été envoyé dans le lit catalytique ayant servi à la déshydrogénation. L'intégration du CO_2 formé permet d'estimer la quantité de coke déposé pendant la déshydrogénation ci-dessus. Cette évaluation a été comparée au réacteur conventionnel, cf. Figure 7-13.

Il apparaît clairement qu'environ le double de coke est retiré du catalyseur après une déshydrogénation dans le réacteur membranaire. Le manque d'hydrogène provoque bien une augmentation de formation de coke sur le catalyseur. Ceci confirme les observations faites sur la Figure 7-11.

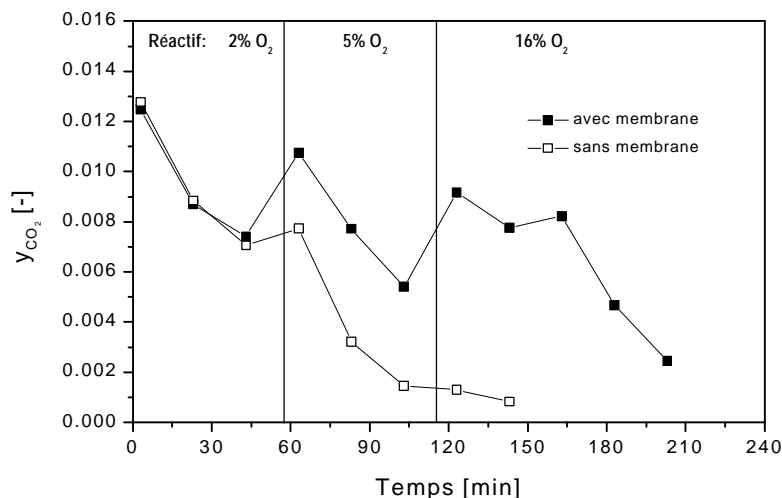


Figure 7-13 : fraction molaire du CO_2 à la sortie du réacteur lors de la régénération du système avec et sans membrane

Cependant, cet excédent de coke peut provenir de la surface du catalyseur directement, mais aussi de la surface de la membrane qui est catalytiquement active. Mais vu le rapport des surfaces spécifiques ($\sim 300 \text{ m}^2$ pour le catalyseur contre 0.01 m^2 de surface lisse pour la membrane), la contribution de la membrane est négligeable.

7.4.6 Déshydrogénation dans le réacteur monotubulaire

Le problème majeur dans le réacteur membranaire multitubulaire est l'absence totale d'hydrogène dans le lit catalytique. Tant que de l'oxygène est présent dans la zone opposée, l'intégralité du H_2 est consommée. Il n'est pas envisageable de diminuer la concentration d'entrée de l'oxygène car le problème serait encore pire : dans la première partie du réacteur, l'hydrogène serait toujours consommé et, dès la disparition de l'oxygène, le H_2 réapparaîtrait dans le lit limitant la conversion.

Il s'agit dans ce cas de jouer sur la diffusion radiale du H_2 dans le lit catalytique. En effet, malgré l'important coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le propane, le transfert ne se fait probablement pas aussi facilement dans le lit : les fibres présentent une certaine tortuosité et résistance au passage du gaz. L'idée consiste à augmenter le diamètre du tube membranaire pour conserver une quantité minimale de H_2 dans le catalyseur. Le chemin à parcourir pour le H_2 est plus grand, le rapport surface/volume de la membrane est diminué et un profil de concentration apparaît du milieu du tube jusqu'à son bord. Bien sûr, la concentration n'est pas homogène puisque le centre sera plus riche en H_2 que la circonférence mais toute présence d'hydrogène en petites quantités est la bienvenue.

La membrane proposée est monotubulaire. Elle a l'avantage d'être plus symétrique qu'avec le réacteur multitubulaire. Ainsi, une zone annulaire peut être créée en l'insérant dans un tube de quartz, cf. figure 3-6 (page 48). Toutes les informations concernant ce réacteur sont données au chapitre 3.2.3, mais il peut être schématisé de la manière suivante:

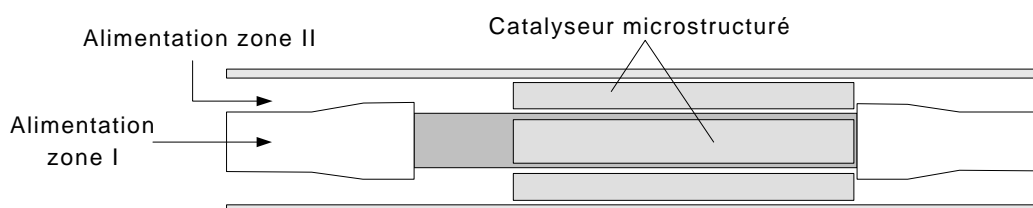


Figure 7-14 : réacteur multitubulaire pour les mesures préalables de déshydrogénation

Dans un premier temps, la zone II ne sera pas garnie de catalyseur car seul une déshydrogénation dans la zone I sera réalisée.

Les conditions expérimentales sont :

$$T_r = 550^\circ\text{C}, p_r = 1.4 \text{ bar}$$

$$h_{\text{cat}} = 130 \text{ mm}, m_{\text{cat}} = 1.54 \text{ g}, 64 \text{ fibres}$$

$$\tau = 19 \text{ s}$$

$$\varepsilon = 0.84$$

Le débit de propane est de 5.4 Nml/min et celui de l'air circulant dans la zone II est de 12.2 Nml/min.

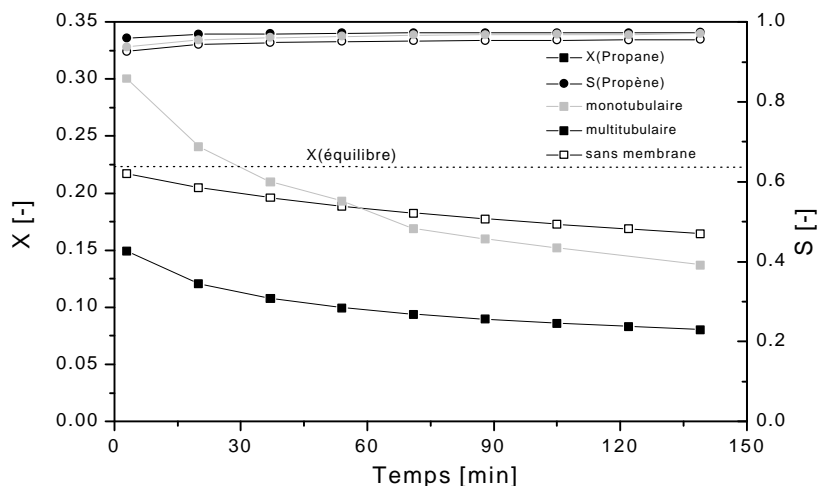


Figure 7-15 : dépassement de la conversion à l'équilibre dans le réacteur monotubulaire, 550°C, 1.4 bar, perméat oxydé par 12.2 Nml/min d'air, catalyseur Pt-Sn/ASF, $\tau=19$ s

La conversion de propane au début de la réaction dépasse cette fois-ci l'équilibre. Elle est environ doublée par rapport à celle du réacteur multitubulaire. L'augmentation du diamètre de la membrane a donc effectivement amélioré la conversion. La fraction molaire d'hydrogène analysé à la sortie de la zone I (déshydrogénation) est d'environ 2-3%, cf. Tableau 7-1, alors qu'à la sortie du réacteur multitubulaire, aucune trace de H_2 n'avait été décelée.

Le but est donc atteint, même s'il ne s'agit pas ici d'une optimisation des dimensions du réacteur. Il a été montré que son diamètre influence grandement sa productivité.

Temps sous propane	Réacteur conventionnel	Réacteur monotubulaire	Réacteur multitubulaire
5 min	27%	3.7%	0%
140 min	19%	1.5%	0%

Tableau 7-1 : fractions molaires d'hydrogène à la sortie du réacteur au début et à la fin de la déshydrogénation, 550°C, 1.4 bar, $\tau=19$ s.

Quant à la sélectivité du propène, elle se situe entre celle du réacteur conventionnel et celle du réacteur multitubulaire, mais demeure très bonne. Les concentrations moyennes

d'hydrogène à la sortie du réacteur suivent ce même ordre (cf. Tableau 7-1) : cette sélectivité est donc aussi étroitement liée à la présence d'hydrogène confirmant la théorie des réactions d'hydroisomérisation et d'hydrogénolyse du chapitre 7.4.2.

Il faut ajouter que s'il reste une petite quantité d'hydrogène au milieu du lit (sur l'axe central), il s'y produira une expansion de volume. Cela risque de faire varier le temps de séjour selon la coordonnée radiale dans le réacteur et d'élargir la DTS. Mais dans les conditions ci-dessus, cet effet est faible (<4%) et n'aura que peu d'effet.

Déshydrogénation avec haut temps de passage

Afin d'augmenter la conversion, il est possible d'allonger le temps de réaction. Ceci a été réalisé en diminuant le débit de propane de 5.4 Nml/min à 2.0 Nml/min. Le temps de passage passe de 19 s à 43 s. Les résultats sont présentés à la Figure 7-16.

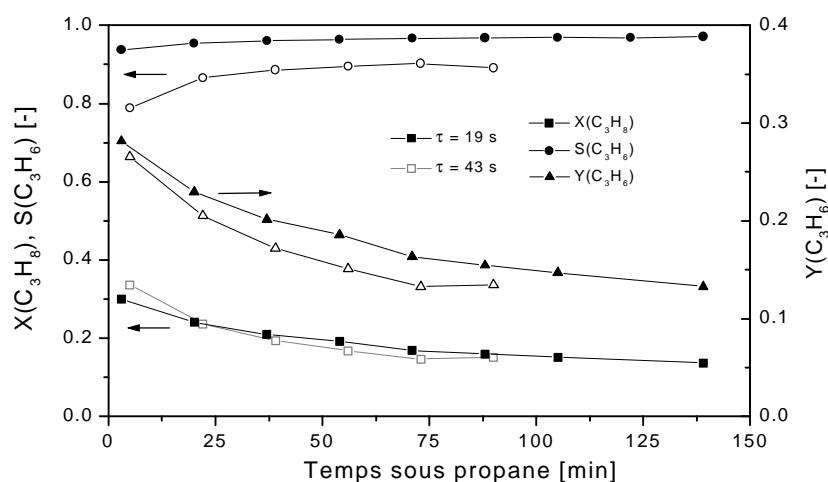


Figure 7-16 : diminution du rendement lors de l'augmentation du temps de passage, 550°C, 1.4 bar, perméat oxydé par 12.2 Nml/min d'air, catalyseur Pt-Sn/ASF

L'augmentation du temps de passage n'accroît pas vraiment la conversion. Ceci est difficile à comprendre autrement que par une limitation par le transfert de matière sur le catalyseur (cf. chapitre 5.3.2, page 75). Mais elle fait nettement baisser la sélectivité du propène. Ceci est encore une fois explicable par le surcroît de réactions de craquage et d'isomérisation arrivant avec les hauts temps de passage [7].

Les sélectivités des produits secondaires (méthane, éthane, éthène) sont toutes augmentées, cf. Figure 7-17.

En conclusion, il est plus favorable de travailler à $\tau = 19$ s. La conversion du propane change peu mais le rendement en propène est supérieur.

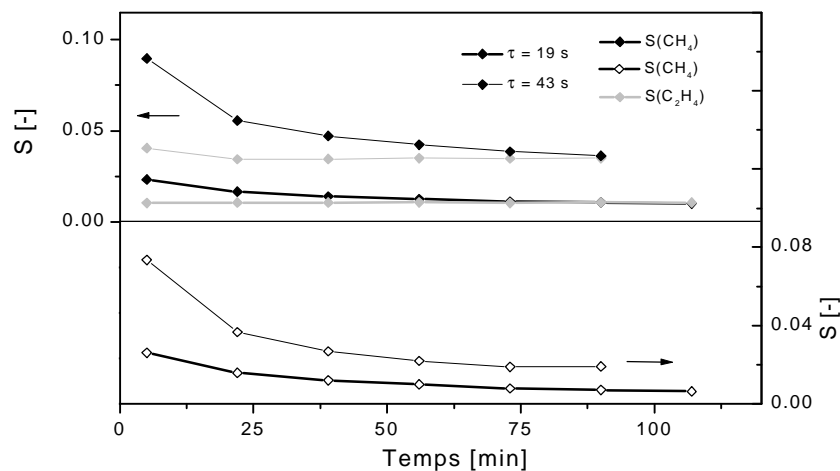


Figure 7-17 : sélectivités des produits secondaires de déshydrogénation, 550°C, 1.4 bar, perméat oxydé par 12.2 Nml/min d'air, catalyseur Pt Sn/ASF

Déshydrogénation à haute température

Un moyen d'accroître la conversion dans le réacteur membranaire a déjà été utilisé. Il s'agit d'augmenter le temps de passage en diminuant le débit de propane. Mais il serait également intéressant d'augmenter la vitesse de réaction. La nature du catalyseur ayant déjà été optimisée, il est encore possible d'élever la température.

Une réaction à 600°C a été réalisée dans le réacteur monotubulaire dans des conditions identiques aux mesures ci-dessus, avec un débit de propane de 2.0 Nml/min. Dans ces conditions, la conversion à l'équilibre est de 42%.

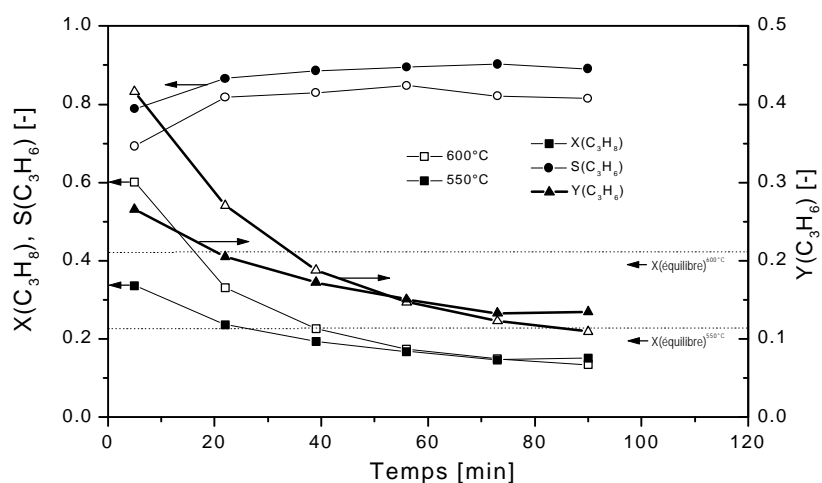


Figure 7-18 : dépassement de la conversion à l'équilibre à 600°C et 550°C, $\tau = 43$ s

Selon la Figure 7-18, une conversion de 60% est obtenue en début de réaction à 600°C mais elle chute alors rapidement. De plus, la sélectivité du propène est particulièrement faible (70-80%) toujours à cause de l'augmentation des produits de craquage.

Si l'on considère que les produits secondaires sont peu valorisables, la sélectivité du propène est une priorité. Il n'est donc pas intéressant de travailler à 600°C.

7.5 Effet thermique de l'oxydation du perméat

Des thermocouples ont été placés contre la paroi intérieure du tube membranaire. Ils ont un diamètre de 0.5 mm, ce qui garantit une mesure ponctuelle et précise, avec un temps de réponse très court.

Les variations de température ont été relevées au cours d'une déshydrogénation avec oxydation du perméat dans la zone II. Mais la régulation du four risque dans ce cas de compenser la hausse de température. La mesure serait alors faussée. Pour parer à ce problème, une puissance constante (sans régulation) a été fournie au four pour le stabiliser à 550°C sans réaction (système sous azote).

L'endothermie de la réaction avait provoqué, dans le réacteur conventionnel, une baisse de température dans le lit catalytique de quelques degrés seulement (figure 4-4, page 61). Bien que la chaleur se consomme dans tout le volume du lit (contrairement à l'oxydation du H₂ qui fournit la chaleur à la surface de la membrane), on peut attendre une variation de température du même ordre de grandeur vu que les enthalpies de réaction sont proches (à un signe – près). Trois thermocouples ont été placés dans le réacteur monotubulaire, respectivement à $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$ de la hauteur du lit.

Les conditions expérimentales sont :

$$T_r = 550^\circ\text{C}, p_r = 1.4 \text{ bar}$$

$$h_{\text{cat}} = 105 \text{ mm}, m_{\text{cat}} = 1.24 \text{ g}, 64 \text{ fibres}$$

$$\tau = 13 \text{ s}$$

$$\varepsilon = 0.84$$

Dès le passage sous propane, les profils de températures marquent d'abord une rapide augmentation, cf. Figure 7-19. Puis, après le passage par un maximum, les températures se stabilisent $\sim 4^\circ\text{C}$ au dessus de 550°C. Après le passage sous inerte (N₂), la température redescend de quelques degrés.

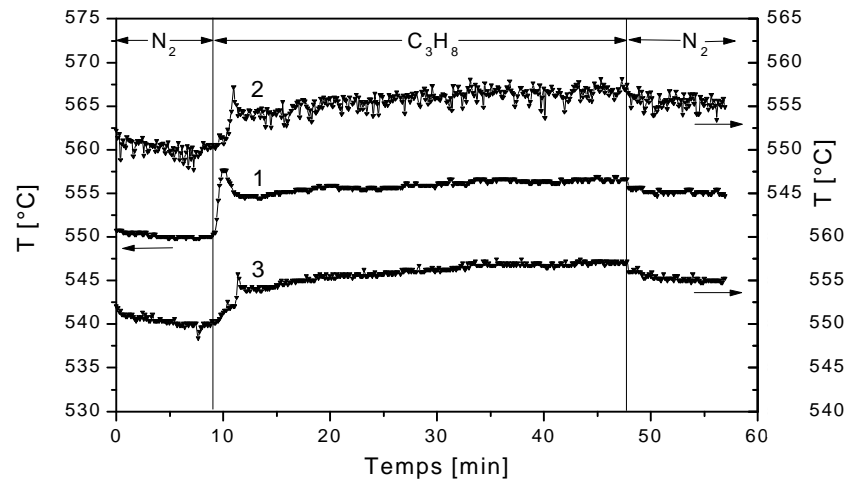


Figure 7-19 : profils de température à la membrane selon trois hauteurs (1: 26/105 mm ; 2: 52/105 mm ; 3: 78/105 mm), 1.4 bar, $\tau = 13$ s

La forme bombée des profils de température est due à l'environnement : puisqu'une puissance constante est fournie au réacteur, la température dépend des pertes de chaleur avec l'environnement. Celles-ci sont minimisées par une isolation efficace mais elles varient au cours du temps à cause, probablement, de l'agitation de l'air ambiant. La « ligne de base » qui devrait être constante à 550°C varie donc légèrement. Mais cela n'empêche pas d'observer les variations de température dues aux réactions.

La principale conclusion est que le bilan énergétique est favorable dans le réacteur, comme prévu au chapitre 7.1, car les variations de température sont toujours positives : l'oxydation de l'hydrogène fournit plus d'énergie que la déshydrogénation n'en consomme.

Mais le pic de température au début de la déshydrogénation est étrange. On peut penser qu'il est lié à une grande conversion momentanée de propane, mais dans ce cas, elle devrait être observée par GC. Ce n'est pas le cas.

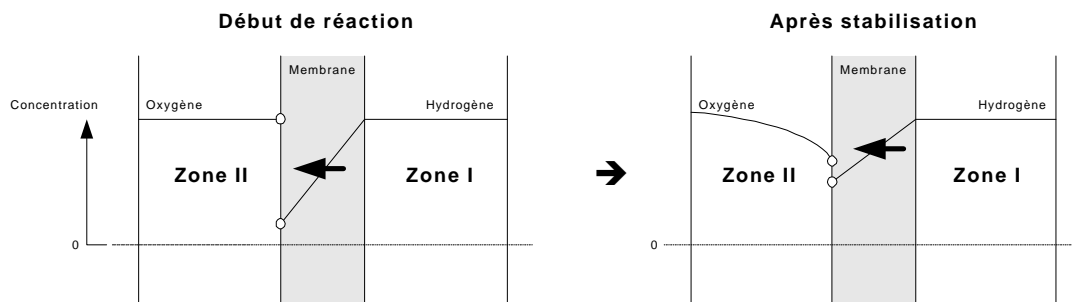


Figure 7-20 : passage à un mode limité par la diffusion d'oxygène au début de la déshydrogénation

Il faut préciser ici que la zone II est purgée à l'air environ 10 minutes avant le début de la déshydrogénation. De l'oxygène a donc tout le temps d'uniformiser sa concentration et de s'adsorber sur la membrane. Le pic de température pourrait alors s'expliquer selon le schéma de la Figure 7-20 : au début de la déshydrogénation, l'hydrogène arrive jusqu'à la membrane, la traverse rapidement à cause du fort gradient de concentration de part et d'autre du métal, puis rencontre une grande quantité d'oxygène (adsorbé ou en phase gazeuse). La production de chaleur est très grande. Ensuite, les ressources d'oxygène à la surface s'épuisent et l'oxydation est limitée par la diffusion radiale d'O₂. Le système a plus de raison d'être limité par la diffusion de O₂ que de H₂ car le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le propane est 2.2 fois supérieur [4] à celui de l'oxygène dans l'azote (550°C, 1.4 bar).

Une autre explication pourrait être la chaleur de dissolution de l'hydrogène dans l'alliage de palladium, mais aucune données n'indique si ce processus est exothermique. Quoiqu'il en soit, les mesures qui suivent vont clarifier la situation.

Deux expériences peuvent corroborer la première hypothèse et écarter la seconde. Le remplacement de l'air par de l'oxygène pur doit, selon le premier raisonnement, augmenter la quantité d'oxygène adsorbé ou proche de la membrane. Ainsi, le pic devrait être plus intense, sans modifier la température finale en régime quasi-stationnaire. La Figure 7-21 présente exactement ce comportement.

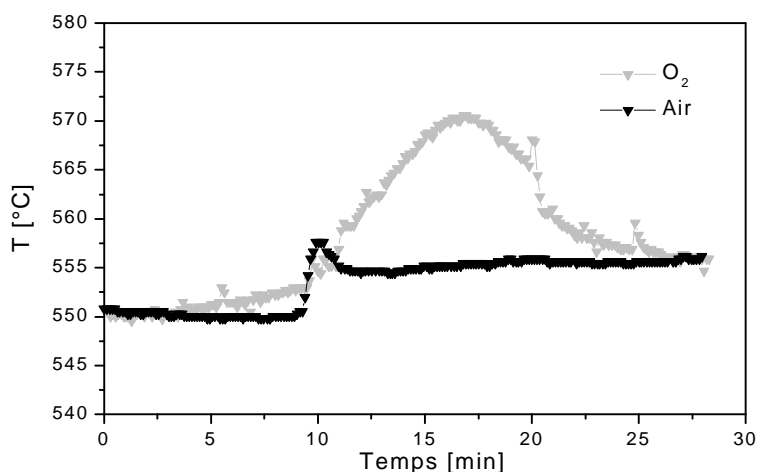


Figure 7-21 : influence de la concentration d'oxygène en zone II sur l'intensité du pic initial de température, 1.4 bar, $\tau = 13$ s

Une autre expérience consiste à alimenter la zone II en oxygène plus tard afin de limiter ou de supprimer sa présence préalable (adsorption). La Figure 7-22 indique un saut de température nettement inférieur si l'oxygène est introduit environ 1 minute seulement

avant la déshydrogénation au lieu de 10. Ce pic est donc bien dû à la présence préalable d'oxygène sur la membrane.

A long terme, les températures ne s'égalent pas car, entre les deux déshydrogénations, le catalyseur a été régénéré sans retrouver son activité initiale. La conversion et la production de chaleur sont donc plus faibles lors de la seconde mesure cependant, proportionnellement, les pics restent d'une amplitude très différente.

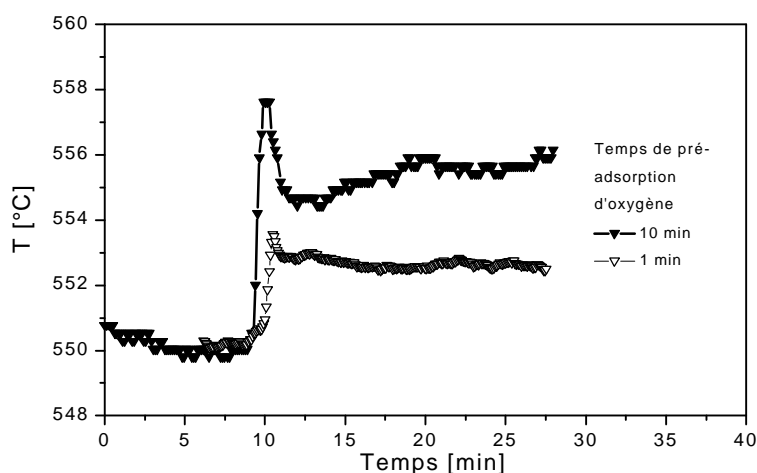


Figure 7-22 : influence du temps de pré-adsorption d'oxygène avant la déshydrogénation, zone II alimentée en air.

En conclusion, le bilan énergétique des réactions est positif, c'est-à-dire qu'il reste de la chaleur malgré l'endothermie de la déshydrogénation. Mais cette chaleur n'augmente que très faiblement la température du système à cause de l'isolation insuffisante du réacteur. A l'échelle de laboratoire, les pertes de chaleur sont très difficiles à minimiser mais à une plus grande échelle, il pourrait être envisagé de chauffer le système par cet excédent d'énergie. Dans ce cas, la chaleur des flux sortant du réacteur devrait être transmise aux flux entrants.

Il convient de contrôler l'alimentation de l'air au début de la réaction car le saut initial de température peut provoquer, à grande échelle, des désagréments (perte de sélectivité par craquage à haute température, « sintering » du catalyseur, etc.).

7.6 Opérations périodiques

Maintenant que chaque particularité du réacteur membranaire autotherme a été étudiée de manière indépendante, il reste à intégrer l'ensemble dans un seul réacteur. Pour ce faire, un catalyseur ASF doit être installé dans les deux zones. Mais avant cela, il est nécessaire

de comparer les déshydrogénations dans les zones I et II. En effet, même si le volume du lit catalytique, sa longueur et sa masse sont identiques, sa forme géométrique ne l'est pas. Le lit de la zone I a une section en forme de disque alors que celui de la zone II a une section annulaire. Il est possible que le transfert d'hydrogène jusqu'à la membrane soit plus important dans la zone II car l'épaisseur du lit est inférieure.

7.6.1 Déshydrogénation dans la zone extérieure

Deux déshydrogénations ont été réalisées de manière indépendante [13] : l'une dans la zone I et l'autre dans la zone II. Les conditions de travail sont :

$$T_r = 550^\circ\text{C}, p_r = 1.4 \text{ bar}$$

$$h_{\text{cat}} = 130 \text{ mm}, m_{\text{cat}} = 0.72 \text{ g}, 30 \text{ fibres}$$

$$\tau = 17 \text{ s}$$

$$\varepsilon = 0.93$$

Oxydation du perméat par 15 Nml/min d'air

Seul 30 fibres ont été utilisées. Ceci pour deux raisons. Premièrement, il est plus difficile, techniquement, d'installer les brins dans la zone II de manière homogène et un trop grand nombre augmente la résistance lorsque le lit est tiré dans le réacteur (risque de casse des brins). Secondairement, pour disposer plus de fibres, il aurait fallu fabriquer une nouvelle série de tissu catalytique sans garantie de conserver la même activité.

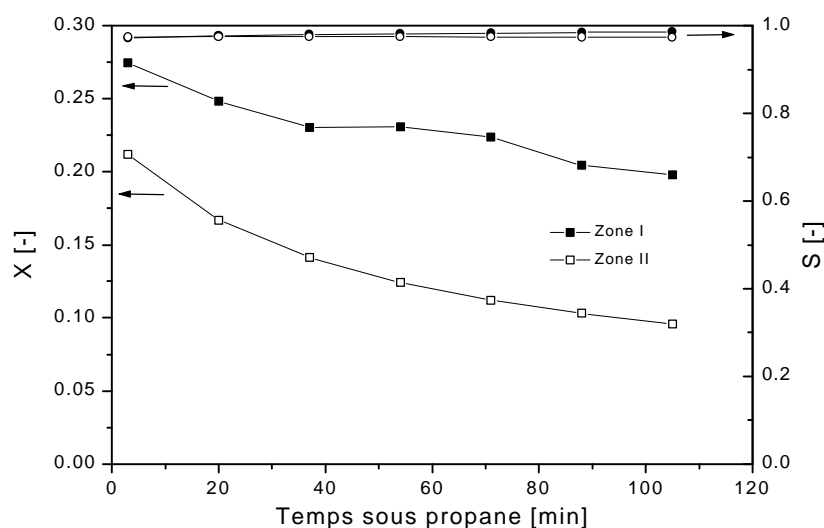


Figure 7-23 : conversion plus faible du propane dans la zone II, 550°C, 1.4 bar, $\tau = 17 \text{ s}$, perméat oxydé par 15 Nml/min d'air

La conversion de propane est plus faible dans la zone II, cf. Figure 7-23. Ceci peut s'expliquer par un meilleur transfert de l'hydrogène hors de la zone à cause de la forme annulaire du lit. L'épaisseur de ce dernier est relativement faible (1.2 mm) par rapport au rayon de la zone I (3 mm). D'ailleurs, on constate en moyenne 6% de H_2 à la sortie de la zone centrale, contre 0.7% à la zone extérieure.

Une autre raison peut être l'existence de canaux préférentiels d'écoulement raccourcissant le temps de réaction. Une bonne distribution des fibres dans la zone II est difficile car le tube membranaire n'est pas totalement rectiligne (suite aux soudures).

La géométrie du lit catalytique a donc une influence sur la performance du réacteur. Pour la zone centrale, la conversion de propane est favorisée par l'usage de la membrane, mais pour la zone extérieure, le manque d'hydrogène se fait ressentir. Une optimisation de la géométrie du réacteur (utilisation d'une membrane plane par exemple) pourrait résoudre ce problème.

7.6.2 Opérations périodiques

Les fibres catalytiques ont cette fois-ci été installées dans les deux zones du réacteur en même temps [13]. Dans la zone I, le catalyseur issu de la déshydrogénation de la Figure 7-23 est resté à sa place sans régénération. Dans la zone II, le catalyseur a été régénéré afin de permettre la première déshydrogénation.

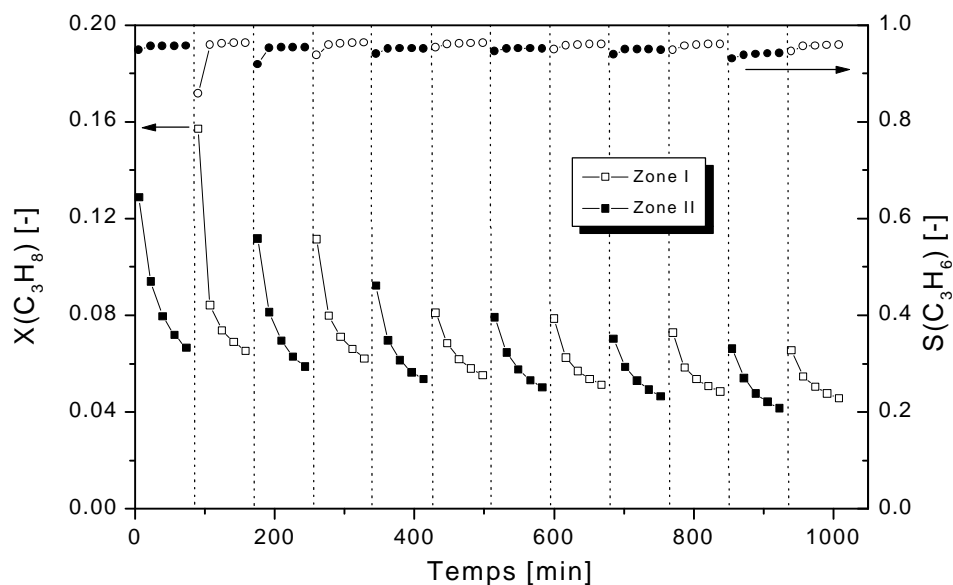


Figure 7-24 : fonctionnement périodique du réacteur membranaire, 550°C, 1.4 bar, $\tau = 17$ s, perméat et coke oxydés par 15 Nml/min d'air

Le fonctionnement est périodique, c'est-à-dire que les flux d'alimentation sont inversés cycliquement. La durée d'un cycle est de 170 minutes. L'inversion des alimentations se fait donc toutes les 85 minutes. Les conditions réactionnelles sont identiques aux mesures ci-dessus. De l'air est injecté dans la zone de régénération pour oxyder simultanément le coke et l'hydrogène.

La Figure 7-24 présente les conversions de propane et les sélectivités en propène dans chaque zone. Il est étonnant de voir que les conversions sont, cette fois-ci, très similaires d'une zone à l'autre pour un même cycle. Peut-être que la présence des fibres de chaque côté de la membrane (ce qui n'était pas le cas à la Figure 7-23) a freiné l'oxydation de l'hydrogène (diffusion gênée de l' O_2 dans les fibres) et que l'activité catalytique dans la zone II a pu en profiter. Les analyses des gaz à la sortie des zones I & II confirment en tout cas cette fois la similitude des concentrations de H_2 (moins de 10% de différence). La sélectivité en propène est très bonne (95%) et elle reste stable.

La conversion moyenne diminue progressivement durant les premiers cycles pour se stabiliser ensuite, de la même manière que dans le réacteur conventionnel. Cette perte d'activité nécessiterait un développement plus poussé du catalyseur afin de garantir une meilleure stabilité. Mais le réacteur n'est pas en cause et l'efficacité de la membrane reste stable durant tous les cycles.

La température dans le réacteur mérite aussi de l'attention. Un thermocouple de 0.5 mm a été placé après 50 mm de lit contre la paroi intérieure de la membrane. L'évolution de la température au cours des cycles est présentée à la Figure 7-25.

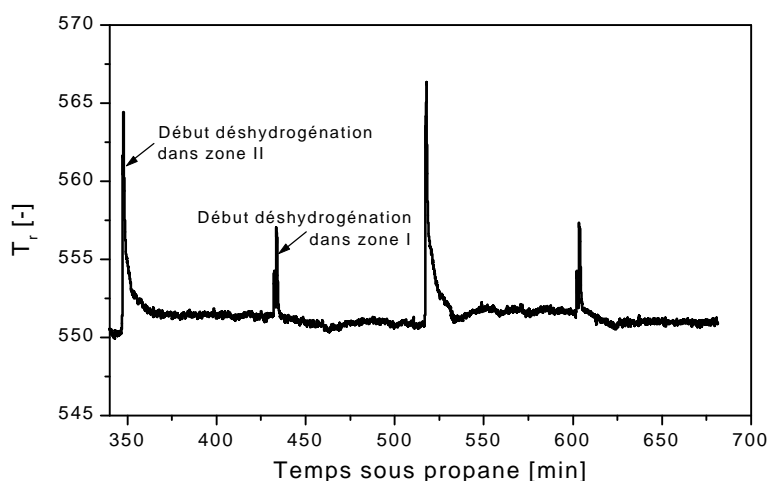


Figure 7-25 : profil de température dans le réacteur en fonctionnement périodique, consigne du four à 550°C, 1.4 bar, $\tau = 17$ s, perméat et coke oxydés par 15 Nml/min d'air

Par soucis de clarté, seul deux cycles sont représentés. Le saut initial de température est présent car le débit d'air est environ 3 fois supérieur à celui du propane. L'oxygène a donc un peu de temps pour s'adsorber sur la membrane et provoquer cet effet transitoire avant que les premières molécules de H_2 ne traversent la membrane. La différence d'intensité est simplement due au fait que le thermocouple se trouve du côté intérieur de la membrane (zone I) : lorsque l'oxydation se passe dans la zone II, la membrane fait écran au thermocouple et amoindrit le saut de température par diffusion de la chaleur.

Outre ces petits pics initiaux, il est difficile de tirer des conclusions sur les variations de température en général, d'autant plus qu'ici, la régulation du four risque de les amoindrir. Mais il a déjà été démontré que le système produit plus de chaleur qu'il n'en consomme.

En conclusion, les opérations périodiques montrent que l'intégration complète des deux catalyseurs offre des performances tout aussi bonnes que dans chaque zone individuellement. Le comportement du réacteur est très similaire aux opérations transitoires non-périodiques. La stabilité du catalyseur mérite cependant d'être optimisée. Quant à la sélectivité du propène, elle est toujours supérieure (94-98%) à celle des procédés industriels (80-90%). Les variations de température correspondent à ce qui était attendu par bilan thermique, à l'exception du saut initial.

7.7 Références bibliographiques

1. J. D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, 1970.
2. O. V. Buyevskaya, M. Bartoszek, J.-P. Müller, H. Redlingshöfer, N. Steinfeldt, and M. Baerns, Autotherme Dehydrierung von Propan, *Note interne, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.* (1999).
3. CRM and d. p. e. d. c. Commission romande de mathématiques, *Formulaires et tables*, Editions du Tricorne, 1985.
4. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, Fourth Edition, 1986.
5. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, and S. Kaliaguine, Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 1036-1060 (1991).

-
6. G. W. H. Scherer, Thèse *Systems and Economic Analysis of the Seasonal Storage of Electricity with Liquid Organic Hydrides*, Swiss Federal Institute of Technology (ETHZ), Zürich, Switzerland, 1997.
 7. M. Sheintuch and R. M. Dessau, Observation, Modeling and Optimization of Yield, Selectivity and Activity during Dehydrogenation of Isobutane and Propane in a Pd Membrane Reactor, *Chemical Engineering Science*, 51, No 4, 535-547 (1996).
 8. L. K. Lok, N. A. Gadai, G. B. S., S. L. Kiperman, and S. B. Kogan, Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Dehydrogenation of Isobutane on Platinum-Tin Catalysts, *Kinet. Katal.*, 27, 1365-1370 (1988a).
 9. M. Larsson, N. Henriksson, and B. Andersson, Estimation of Reversible and Irreversible Coke by Transient Experiments, *Stud Surf Sci Catal*, 111, 673-680 (1997).
 10. G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. Wiley-Vch, volume 5, 1997.
 11. T. Matsuda, I. Koike, N. Kubo, and E. Kikuchi, Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene in a Palladium Membrane Reactor, *Applied Catalysis A: General*, 96, 3-13 (1993).
 12. H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, and R. Leysen, Membrane Performance: the Key Issue for Dehydrogenation Reaction in a catalytic Membrane Reactor, *Catalysis Today*, 56, 3-11 (2000).
 13. C. Passaplan, *Déshydrogénation du propane sur un catalyseur structuré dans un réacteur membranaire*, Travail pratique de diplôme, LGRC, Département de chimie, EPFL, Lausanne, 2001.

8

Conclusions

Le premier objectif de cette étude était le développement d'un nouveau type de lit catalytique structuré, d'une conception analogue aux microstructures rencontrées dans les récents travaux de recherche. Un tel garnissage microstructuré a pu être réalisé en disposant en parallèle de longs et fins filaments catalytiques. Ces filaments sont issus de fibres de silice et recouverts de γ -alumine. En installant une multitude de ces filaments dans un réacteur tubulaire, un lit anisotrope a pu être créé, forçant les gaz à circuler le long de la coordonnée axiale du tube. L'espace moyen entre les filaments a été déterminé par des mesures de perte de charge et est égal à 70 μm provoquant un écoulement laminaire ($Re < 1$). Ces faibles distances impliquent aussi des temps de diffusion radiale très court, plus précisément inférieurs à la milliseconde. Les espaces interstitiels entre les filaments sont donc semblables à des microcanaux tels qu'on les rencontre dans certaines microstructures. A l'exception près que les microcanaux du lit fibreux communiquent entre eux autorisant une diffusion moléculaire radiale dans le réacteur, ce qui n'est pas le cas dans les microstructures. Cette caractéristique a été indispensable dans l'optique du réacteur membranaire.

En comparaison avec un lit catalytique sous forme de poudre (sphères de 100-160 μm de diamètre), les pertes de charge dans le lit structuré ont été divisées par 5 sans compromettre le contact du gaz avec le catalyseur. Quant à la distribution des temps de séjour, des mesures par saut indicel de concentration d'argon dans N_2 ont montré qu'elle était particulièrement plus étroite dans le garnissage microstructuré, en comparaison avec une multitude d'autres lits isotropes.

Ce nouveau type de garnissage apporte donc une contribution significative dans le secteur de la catalyse hétérogène. Il ouvre de nouvelles portes au domaine du développement de procédés puisqu'il peut être utilisé pour une multitude de réactions en améliorant les conditions hydrodynamiques et en garantissant un excellent contact avec les réactifs. En remplissant un réacteur (monolithe, tube vide, etc.) avec ces filaments, une grande surface catalytique spécifique est obtenue tout en améliorant l'hydrodynamique. Un brevet européen a d'ailleurs été déposé à ce sujet.

La déshydrogénation non-oxydante du propane a été expérimentée avec ces fibres. Du point de vue de l'activité catalytique, des expériences (en concordance avec les données de la littérature) ont montré qu'une phase active 0.5%Pt-1%Sn était plus favorable que 1%Pt : la désactivation du catalyseur par formation de coke est plus lente et la sélectivité du propène est supérieure (~90% au lieu de ~70%). En comparaison avec un catalyseur sous forme de poudre de composition identique, l'activité et la stabilité sur ASF sont similaires alors que la sélectivité en propène est légèrement supérieure (93% contre 88%). Cette meilleure sélectivité est expliquée par la distribution des temps de séjour plus étroite dans le garnissage microstructuré qui minimise les hauts temps de séjour (favorisant les réactions de craquage). Les produits secondaires sont le méthane, l'éthane et l'éthène.

La désactivation du catalyseur au cours des déshydrogénations a été analysée. Elle est rapide durant les premières minutes de réaction et ralentit progressivement sans jamais s'annuler. La diminution de la conversion sur ASF après 2 heures de réaction est de 8% environ. La quantité de coke déposé pendant ce temps-là a été estimée par oxydation par 5% O₂ dans N₂. Elle correspond à une sélectivité moyenne de 4% environ par rapport au propane envoyé dans le réacteur.

Afin de retrouver l'activité initiale du catalyseur, un traitement à l'oxygène a été nécessaire. L'oxydation du coke en CO₂ a effectivement permis de récupérer de l'activité mais pas exactement celle du catalyseur neuf. Après chaque cycle de déshydrogénation-régénération, la conversion moyenne de propane baisse légèrement. Plusieurs tentatives ont été réalisées pour parer à cet effet. Un traitement à l'oxygène plus long n'a pas été efficace. La cause de la formation d'oxydes (de platine) au cours de la régénération a été écartée car un pré-traitement à l'hydrogène n'a pas amélioré la situation. Le « sintering » du Pt à cause d'une éventuelle hausse de température locale sur la surface lors de l'oxydation du coke a aussi pu être écartée. Il a été conclu que cette perte irréversible d'activité est due soit à l'altération ou au « sintering » lent de la surface active (même sous azote) ou à la formation de coke très stable non oxydé dans les conditions expérimentales. De futurs développements doivent être entrepris pour améliorer la stabilité du catalyseur à long terme, comme par exemple le dopage avec d'autres métaux que l'étain ou l'utilisation d'oxyde de chrome également exploité industriellement.

Le développement d'un réacteur membranaire particulier a permis d'éviter ou de minimiser les contraintes de la déshydrogénation. Tout d'abord, l'utilisation d'une membrane perméable à l'hydrogène a permis de retirer efficacement ce produit de réaction de la zone de déshydrogénation. La conversion du propane a dépassé la valeur de l'équilibre de 22% (à 550°C et 1.4 bar) pour atteindre 30%. Cette valeur est inférieure à celle qui était attendue par simulation du réacteur membranaire à cause de la désactivation plus rapide du catalyseur provoquée par le manque d'hydrogène : ce dernier joue un rôle de réducteur des précurseurs de coke et sa présence ralentit la formation de coke.

Cependant, en agrandissant le diamètre du tube membranaire, il a été possible de conserver quelques pour-cent volumiques de H_2 qui ont alors permis ce dépassement de la conversion à l'équilibre. Un autre avantage du réacteur membranaire est la haute sélectivité en propène. Des valeurs de 97% ont été obtenues alors que les procédés industriels n'atteignent que 80-90%. Cette différence est obtenue grâce à la réduction des réactions d'hydrogénolyse et d'hydroisomérisations. On en conclut (en accord avec la littérature) qu'il est nécessaire de conserver une petite quantité de H_2 dans la zone de déshydrogénation, de l'ordre de 3-4 %vol. comme cela a été le cas dans le réacteur monotubulaire.

Le passage de la température de déshydrogénation de 550°C à 600°C dans ce réacteur a permis une conversion de propane de 60% mais la sélectivité du propène a chuté à 80% ce qui n'est pas tolérable. Il n'est donc pas favorable de travailler à cette température.

Un objectif tout aussi important avec le réacteur membranaire est son fonctionnement autotherme. L'hydrogène étant oxydé après son passage au travers de la membrane, de la chaleur est générée le long du lit catalytique. Un bilan des différentes réactions a montré que si la chaleur des produits sortant du réacteur était récupérée et transmise aux réactifs entrants, le bilan était positif, c'est à dire que les réactions d'oxydations produisent plus de chaleur que la déshydrogénation n'en consomme. A l'échelle de laboratoire, les pertes de chaleur dans l'environnement sont difficiles à minimiser mais à l'échelle industrielle, il serait envisageable de maintenir le réacteur à sa température de travail grâce à la chaleur des réactions.

Finalement, un catalyseur a été installé dans les deux zones du réacteur. L'une et l'autre subissent alternativement la déshydrogénation et la régénération. Il s'agit d'un mode périodique, puisque les deux flux d'alimentation sont alternés cycliquement. Ce système a montré qu'il est possible de synthétiser en continu du propène dans le même réacteur tout en régénérant le catalyseur en parallèle. Dans ces conditions, la conversion de propane dans les deux zones est identique et correspond à celle qui est obtenue en faisant fonctionner chaque zone séparément.

Le réacteur développé a donc permis d'atteindre tous les buts, c'est-à-dire un bilan positif de chaleur confirmé par l'expérience, une production de propène continue avec une conversion pouvant dépasser l'équilibre, tout en régénérant le catalyseur en parallèle. Un avantage très attractif du système membranaire est la haute sélectivité en propène qui est bien au-dessus des valeurs rencontrées dans les procédés industriels. Une optimisation de la stabilité du catalyseur est cependant encore nécessaire afin d'obtenir un système utilisable à long terme.

Il s'agit ici donc d'un concept réellement innovant qui, de surcroît, fonctionne avec un garnissage microstructuré novateur.

Partie II



**Application de microéchangeurs de
chaleur à l'oxydation directe du propène
en oxyde de propylène**

9

Introduction

9.1 Motivations de l'étude

Depuis le milieu des années quatre-vingt-dix, un très grand intérêt est porté à la miniaturisation des procédés chimiques. Une nouvelle approche du développement de réacteurs chimique est née : la technologie des microréacteurs. Ces microréacteurs sont caractérisés par des structures tri-dimensionnelles dont les composants ont une taille inférieure au millimètre. Plus concrètement, il s'agit d'unités chimiques comme les microéchangeurs de chaleur, les micromélangeurs ou les microréacteurs complets. Leurs avantages sont décrits ci-dessous mais citons d'emblée les microéchangeurs de chaleur qui autorisent des taux de transfert d'énergie absolument énormes. Ces performances ouvrent la porte à de nouveaux procédés chimiques irréalisables dans des installations macroscopiques, notamment au niveau du contrôle des conditions réactionnelles.

La réalisation de tels microréacteurs apporte de nombreux avantages :

Contrôle optimal de la température

La réduction de la taille des canaux a pour effet d'augmenter drastiquement la surface d'échange de chaleur par unité de volume (rapport surface-volume). Ceci donne lieu à d'énormes transferts de chaleur. Schubert et al. [1] reportent des coefficients de transfert de l'ordre de $25 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ déterminés expérimentalement. Ces flux permettent d'une part de conserver une température de réaction très stable, même pour des réactions fortement exo ou endothermiques. D'autre part, ils permettent le chauffage et le refroidissement (« quenching ») très rapide des réactifs, autorisant ainsi un contrôle précis du temps de réaction (temps où le fluide est à la température de réaction) [2]. Ceci offre de nouvelles possibilités pour l'augmentation de la sélectivité de certains produits : température de réaction très homogène et évitement des réactions consécutives par refroidissement rapide. Grâce aux meilleurs échanges thermiques, pour une réaction explosive, il est même prétendu que la limite d'explosion peut être repoussée à de plus hautes pressions et températures. En effet, si la taille des canaux approche le libre parcours moyen des réactifs en phase gazeuse, les chocs à la paroi absorbent les productions brusques de chaleur et la chaîne de l'explosion n'a pas lieu [2].

Distribution des temps de séjour plus étroite

Les écoulements dans des canaux de l'ordre de la centaine de micromètres donnent rarement des écoulements autres que laminaires [2]. Ce régime génère plutôt une distribution de temps de séjour large. Mais la finesse des canaux provoque des temps de diffusion radiale très faibles. Ainsi, la distribution des temps de séjour s'en trouve fortement amincie (proche de l'écoulement piston) [3, 4].

Production sur le lieu d'utilisation

L'intégration de plusieurs fonctionnalités dans un microréacteur peut permettre la synthèse de différents composés comme des produits à haute toxicité ou représentant un danger d'explosion. Les microsystèmes sont capables de fournir ces composés au fur et à mesure de leur utilisation sans exiger un grand stock. Le transport de ces matières et leur entreposage est évité [5].

« Scale-out »

Les travaux effectués à l'échelle du laboratoire avec des microsystèmes peuvent être utilisés directement pour l'établissement d'installations industrielles, sans « scale-up ». En effet, il suffit d'ajouter les microréacteurs les uns à côté des autres pour augmenter la productivité de l'installation (« scale-out »). Les coûts sont ainsi fortement réduits. D'autre part, si un des éléments venait à se mettre hors d'usage, un remplacement de cette unité est facile et ne demande que peu d'intervention mécanique. L'installation chimique devient un outil extrêmement flexible selon les nouvelles demandes [5].

Sécurité

La synthèse de composés toxiques ou explosifs dans un microréacteur permet d'améliorer considérablement la sécurité. En cas d'accident, d'explosion ou d'interruption de procédé, seul un faible volume de matière dangereuse est présent dans l'installation [5]. Il ne se produit qu'un « micro-accident » [2]. Les avantages écologiques de cette méthode sont donc évidents. De plus, les taux de transfert de chaleur accessibles dans un microréacteur garantissent une meilleure évacuation de l'énergie de réaction, évitant ainsi l'emballement de la réaction.

Désavantages

La conception de microréacteurs nécessite des opérations propres à la microtechnique. Les hautes pressions et températures peuvent créer des problèmes de résistance et de tensions. Les microréacteurs conviennent mieux aux réactions rapides. Les réactions lentes nécessiteraient des canaux très longs, rendant la construction de la microstructure encore plus difficile. Une autre contrainte est la pureté des flux entrant dans le microréacteur.

Ceux-ci doivent être filtrés afin d'éliminer les particules risquant d'obstruer les microcanaux.

Considérant que les microsystèmes sont particulièrement adaptés aux réactions fortement exo ou endothermiques avec des vitesses de réaction élevées, l'oxydation partielle du propène en oxyde de propylène constitue une réaction témoin appropriée :

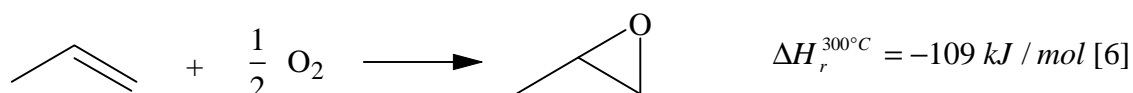


Figure 9-1 : époxydation du propène par l'oxygène moléculaire

L'oxyde de propylène est aussi appelé méthyloxirane ou époxypropane. C'est une substance très réactive et elle constitue un des plus importants intermédiaires chimiques [7].

Sa synthèse se déroulant en phase gazeuse et utilisant directement de l'oxygène moléculaire comme oxydant du propène n'est pas utilisé industriellement à cause des rendements insuffisants. Par ailleurs, dans ces conditions, aucun catalyseur sélectif pour l'oxyde de propylène n'est utilisable industriellement actuellement.

La grande exothermie de la réaction cumulée à la faible conductivité thermique des gaz provoque de fortes élévations de température difficiles à gérer. De plus, le mécanisme des oxydations est radicalaire [8], ce qui implique des temps de réaction très courts. Il est par conséquent très difficile de contrôler leur avancement. Et la formation de produits secondaires (réactions consécutives) est un phénomène parfois observé et indésirable.

9.2 Objectifs de l'étude

Le travail consiste à concevoir un réacteur comprenant une ou plusieurs microstructures. Celui-ci doit permettre d'optimiser le contrôle des conditions d'une réaction homogène en général. Il sera ensuite testé sur l'oxydation partielle en phase gazeuse du propène en oxyde de propylène.

Etant donné que le temps de réaction dans ce cas est de plusieurs dizaines de secondes, il n'est pas possible de réaliser l'oxydation directement à l'intérieur d'un microréacteur. De plus, les intermédiaires radicalaires seraient détruits à cause du contact avec les paroi des microcanaux (grande surface spécifique). Il est nécessaire de conserver une zone réactionnelle tubulaire conventionnelle (tube macroscopique), mais d'y ajouter à son entrée et à sa sortie des microéchangeurs de chaleur afin d'optimiser le profil de température. La température du mélange réactionnel subira une élévation brusque dans le

premier microéchangeur avant d'être stabilisée dans le réacteur. L'autre microéchangeur permettra d'interrompre très rapidement la réaction par refroidissement rapide.

L'avantage des microéchangeurs est donc de chauffer très rapidement le mélange réactionnel minimisant le temps durant lequel les réactifs ne sont pas à la température de réaction idéale (réactions parallèles indésirées possibles), et de refroidir très rapidement les produits de réaction pour limiter les réactions consécutives. Dans le cas précis, ce processus peut améliorer la sélectivité en oxyde de propylène.

Un tel arrangement n'a pas été rencontré dans la littérature et constitue un concept nouveau d'intégration de microstructures dans un procédé chimique. De plus, ceci constitue un défi technologique car la liaison entre le monde du macroscopique et du microscopique présente bien des contraintes.

Les buts de cette étude sont :

- intégrer mécaniquement efficacement les microéchangeurs au réacteur
- optimiser le profil de température dans un réacteur tubulaire : chauffage et refroidissement du mélange réactionnel plus rapide que dans un réacteur conventionnel
- appliquer ce concept à l'oxydation partielle du propène en oxyde de propylène par l'oxygène moléculaire en phase gazeuse

Ce concept pourra être utilisé à d'autres fins, comme pour l'étude des mécanismes de réactions très rapides en phase homogène. En effet, moyennant un débit approprié, des temps de réaction très courts peuvent être obtenus sans affecter l'allure du profil de température. D'éventuels intermédiaires de réaction seraient alors identifiés. L'arrêt rapide d'une réaction est aussi valable en catalyse hétérogène si la ou les réactions se déroulent dans le volume post-catalytique.

9.3 Les microsystemes dans les procédés chimiques

Le point de départ pour l'implantation de microstructures dans les procédés chimiques est la fabrication de ces petites unités. Cette étape est cruciale et explique pourquoi la synergie entre la chimie et la microtechnique n'est que récente : les techniques de construction et les matériaux utilisés par les microtechniciens diffèrent parfois singulièrement des habitudes du monde de la construction « macroscopique ».

Le silicium est le composé le plus utilisé en microtechnique. La conception de microsystemes tridimensionnels dans ce matériau se fait fréquemment par superposition de couches de quelques centaines ou dizaines de microns. Les cavités et autres canaux peuvent être façonnés par attaque chimique (KOH) de zones précises grâce à la

photolithographie. Des zones conductrices d'électricité peuvent également être dessinées sur les couches par déposition de vapeurs métalliques. Les solutions économiques ne sont résolues que par une combinaison des différentes techniques existantes [9].

Cependant, plusieurs matériaux classiques utilisés en chimie ne peuvent être usinés qu'avec les techniques traditionnelles adaptées aux petites dimensions. Un exemple important est le micro-usinage utilisant le diamant [9].

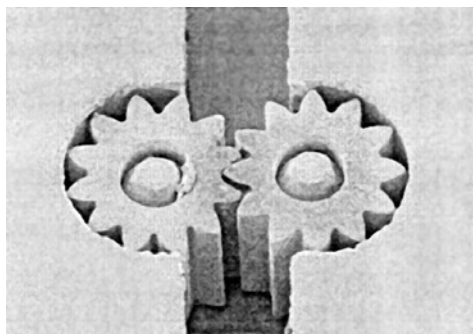


Figure 9-2: image SEM d'une pompe à engrenage, diamètre d'un engrenage 596 μm [9]

Les applications de tels systèmes pour la chimie sont la création de mélangeurs statiques, d'échangeurs de chaleur, de pompes et d'évaporateurs. D'autre part, il est également possible d'intégrer plusieurs de ces fonctionnalités en un seul bloc (microréacteur) dont la taille totale ne dépasse pas quelques centimètres. La Figure 9-2 illustre une micropompe réalisée dans un alliage fer-nickel par la technique LIGA.

9.3.1 Les microréacteurs

En génie chimique, les premiers exemples sont apparus ces dernières années [10-13]. L'utilisation de microréacteurs est indiquée pour des temps de réaction entre 0.1 et 10 secondes. Pour des temps plus grands, il devient difficile de faire passer les réactifs dans un système de quelques centimètres seulement.

La réaction doit préférentiellement être hautement exo ou endothermique car dans ce cas, la température dans un réacteur conventionnel est difficilement homogène. Les microréacteurs autorisent une température très stable durant la réaction (isothermie). Il est également possible de faire de brusques sauts de température [14, 15], similairement aux sauts de concentration pour les études de mécanismes en régime transitoire. Ces nouveaux systèmes ouvrent donc une nouvelle porte aux études dynamiques des mécanismes réactionnels.

Cependant, les applications n'en sont qu'à leur début et seul quelques exemples exposent l'utilisation de microréacteurs pour des réactions homogènes. En catalyse hétérogène

apparaissent principalement des réactions enzymatiques en phase liquide. Mais en phase gazeuse, le manque de surface catalytiquement active demeure un problème [11]. Liauw et al. [16] ont discuté les techniques d'introduction d'un catalyseur dans un microcanal. Wiessmeier a réalisé l'hydrogénation catalytique en phase gazeuse du cis,trans,trans-1,5,9-cyclododecatriène en cyclododecène [10]. Le microréacteur a été fabriqué en aluminium par des opérations mécanique, formant un alignement d'une centaine de canaux. Leur surface intérieure a été traitée par oxydation anodique pour donner une fine couche d'alumine catalytique. Cette couche est ainsi organisée en un réseau régulier de mésopores d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. La surface spécifique est ainsi fortement accrue. Les rendements en cyclododecène ont été clairement supérieurs à ceux obtenus par lit fixe de particules irrégulières. L'explication est donnée par la distribution des temps de séjour (DTS) étroite due à la forme très régulière des canaux et à l'absence de limitation de la réaction par la diffusion.

Srinivasan et al. [12] ont réalisé l'oxydation catalytique de NH_3 en NO sur le platine dans un microréacteur en silicium. Un tel système donne les mêmes conversions et sélectivités qu'un réacteur conventionnel. De plus, des mélanges hautement inflammables ou explosifs ont pu être oxydés en toute sécurité dans le microréacteur. L'assemblage du réacteur et sa dégradation à haute température restent un des défis à venir.

Un autre exemple plus proche du travail proposé ici est l'oxydation partielle catalytique du propène en acroléine sur Cu_2O [13]. Le microréacteur a été construit en superposant des feuilles de cuivre d'une épaisseur de 100 μm préalablement usinées par une pointe en diamant carrée d'une largeur d'environ 80-90 μm .

En alternant l'orientation des feuilles, un microéchangeur de chaleur à courants croisés est obtenu, permettant de faire circuler perpendiculairement le mélange réactionnel et le caloporteur, Figure 9-3.

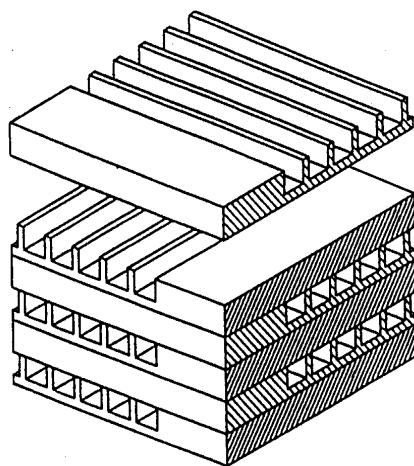


Figure 9-3: Microstructure de cuivre à courant croisé, diamètre hydraulique d'un canal : 80-90 μm [13]

Le catalyseur Cu_2O est ensuite formé par oxydation des parois internes des canaux par O_2 . Chacune des 100 couches contient 80 microcanaux de section rectangulaire. Celles-ci sont liées par diffusion et faisceau d'électron. La très grande surface spécifique obtenue est d'environ $20'000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ce qui correspond à la densité des poumons humains.

La réaction dans ce microréacteur a l'avantage de contrôler précisément la conversion, diminuant l'oxydation consécutive de l'acroléine en CO , CO_2 et H_2O .

9.3.2 Les microéchangeurs de chaleur

Les microstructures peuvent également être utilisées sans réaction chimique. Leur rôle est alors uniquement de chauffer ou refroidir des fluides avec des performances jamais atteintes. Des microéchangeurs de chaleur ont été développés afin de retirer de la chaleur d'un système avec une grande efficacité et un encombrement minimum. La surface spécifique ainsi obtenue peut aller jusqu'à $50'000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ alors que celle d'un radiateur d'automobile est de $1'000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et celle des poumons humains dépasse $10'000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [17]. Ces microstructures sont utilisables pour le refroidissement de composants électroniques ou issus de l'aéronautique et de l'aérospatiale [17]. D'autres appareils aux dégagements de chaleur plus intenses peuvent être refroidis par ces systèmes, comme les diodes LASER [18] ou les collimateurs de rayons-X [19] qui développent environ $14'000 \text{ W}/\text{cm}^2$ (contre $100 \text{ W}/\text{cm}^2$ pour l'électronique) [20].

La fabrication des ces microéchangeurs est souvent basée sur l'empilement de feuilles micro-usinées (idem Figure 9-3). La largeur des canaux varie entre 10 et $1000 \mu\text{m}$ [20].

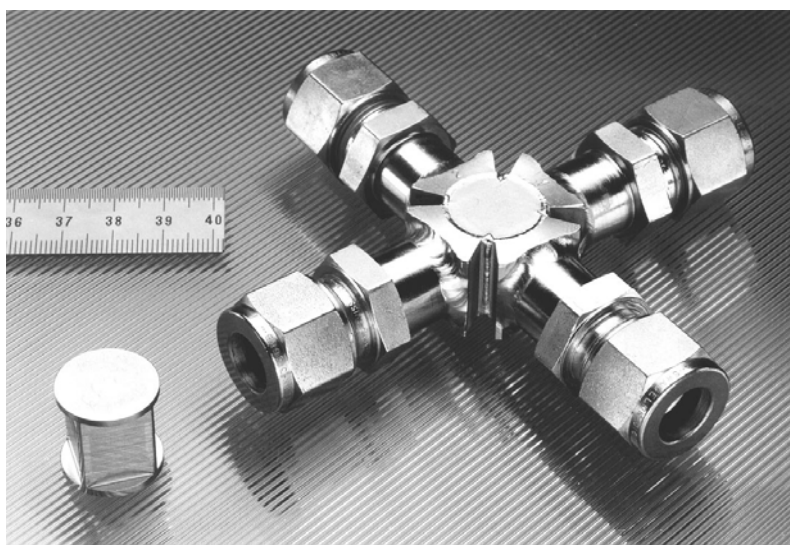


Figure 9-4 : microéchangeur de chaleur en métal à courant croisé fabriqué au Forschungszentrum de Karlsruhe [21]

Schubert et al. [21] ont développé des microéchangeurs de chaleur métalliques munis de canaux d'une largeur allant de 50 à 300 μm , cf. Figure 9-4. Ils ont une capacité d'échange de 20 à 200 kW, mesurée avec un système eau chaude/froide. Le débit d'eau maximum est de 700 à 7000 kg/h avec une perte de charge de 6-8 bar. Les canaux sont fabriqués par micro-usinage de feuilles métalliques comme l'acier inoxydable, l'aluminium, le cuivre, le palladium, l'argent et d'autres. Ces feuilles sont ensuite superposées et assemblées par « diffusion bonding » [19]. La résistance d'une structure en acier inoxydable est alors de plusieurs centaines d'atmosphères.

Le passage de 35 m^3/h d'eau dans cinq de ces échangeurs peut faire passer d'un fluide à l'autre 1 MW.

Bier et al. [19] ont aussi construit un microéchangeur à courant croisé dont les canaux font $95 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ pour une taille totale de 1 cm^3 . Le nombre de canaux est de 4'000 donnant une surface d'échange de 142 cm^2 . Le flux d'eau est de 12.5 l/min, le nombre de Reynolds varie entre 800 et 1'700 pour une perte de charge de 4 bar. Le coefficient global de transfert de chaleur est de $22.8 \text{ kW/m}^2\text{K}$. Le coefficient de transfert de chaleur volumique est d'environ $300 \text{ MW/m}^3\text{K}$. Déjà avec $45 \text{ MW/m}^3\text{K}$, la capacité volumique est 20 fois supérieure à celle d'un échangeur compact conventionnel [17].

9.3.3 L'hydrodynamique dans les microcanaux

La perte de charge pour les gaz doit être relativement faible dans les microstructures grâce à l'écoulement laminaire. Kleiner et al. [22] rapportent une perte de charge de 8.55 mbar pour de l'air aux conditions standard passant dans des microcanaux d'un diamètre de quelques centaines de micromètres à 4.7 l/s. La longueur du microéchangeur varie entre 1.5 et 2.5 cm.

L'expérience reste donc le meilleur moyen pour évaluer les performances des microéchangeurs. Cependant, ces systèmes peuvent être modélisés. Le problème est que le calcul différentiel et les lois conventionnelles rencontrées à l'échelle macroscopique (Navier-Stokes p.ex.) ne peuvent être utilisés que si les dimensions du système (canaux) sont au minimum de deux ordres de grandeur supérieur au libre parcours moyen des particules du fluide [20]. Ainsi, pour les gaz à faible pression, l'approche continue n'est plus possible. Le nombre adimensionnel de Knudsen permet d'évaluer la validité des lois conventionnelles pour un système donné :

$$\text{Kn} = \lambda / d \quad [-] \quad \text{Equation 9-1}$$

où λ est le libre parcours moyen et d le diamètre caractéristique. Le flux est considéré comme continu si Kn est inférieur à 0.01. Si ce nombre est supérieur à 10, le régime est

appelé flux moléculaire libre. Pour $0.1 < Kn < 10$, il s'agit d'un régime de transition et pour $0.01 < Kn < 0.1$ il s'agit d'un régime « slip flow ». Pour ce dernier, un coefficient de moment tangentiel F est défini pour caractériser la fraction des molécules effectuant une réflexion diffuse, c'est-à-dire aléatoire, contre la paroi. Si toutes les molécules diffusent de cette manière, $F=1$. Dans un cas opposé extrême, les molécules conservent leur moment tangentiel et l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence sur la paroi. Dans ce cas, $F=0$. Mais la rugosité des parois en général est telle que la réflexion se fait de manière aléatoire et F approche l'unité. Sachant que le libre parcours moyen est donné par : [23]

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}sp} \quad \text{Equation 9-2}$$

où	k est la constante de Boltzmann	[J/K]
	T est la température du gaz	[K]
	σ est la section efficace	[m ²]
	p est la pression	[Pa]

Calculs faits, il faut une pression d'azote inférieure à 0.66 mbar (66 Pa) pour avoir un $Kn=1$, avec un diamètre caractéristique de 100 μm à 293 K. A 40 bar, 350°C pour un hydrocarbure, le Kn est de l'ordre de 10^{-5} . Dans ces dernières conditions, le régime est donc largement descriptible par les lois continues.

9.3.4 Conclusions

L'arrivée sur le marché de microstructures à faible coût ouvre la porte à des domaines inexplorés de la chimie. Outre le gain de place et de poids, ces nouveaux composants se caractérisent par des performances thermiques hors du commun. Des microéchangeurs de chaleur très peu encombrants ont une capacité d'échange 20 fois supérieures aux systèmes classiques.

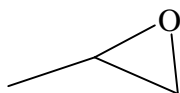
Mais un gaz circulant dans des canaux de 100 μm environ aux conditions standard respecte les lois de l'hydrodynamique classique. Il faudrait descendre à des pressions beaucoup plus faibles pour entrer dans des régimes de « flux moléculaire libre ».

L'application de ces microstructures aux procédés chimiques en est à ses débuts, même si un certain savoir-faire est en train de se développer rapidement. Leur intégration reste un défi à cause, par exemple, des problèmes de connexion entre les parties microscopiques et macroscopiques. La résistance des matériaux est également un point crucial vu les conditions de température, de pression ou d'agression chimique rencontrées dans les procédés industriels.

9.4 Oxydation du propène en oxyde de propylène

9.4.1 Introduction

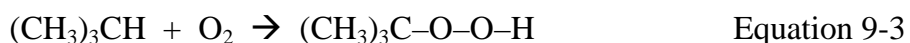
L'oxyde de propylène est un liquide qui bout à 34°C. Il existe sous la forme de deux isomères optiques puisqu'il a un carbone asymétrique. Le produit fabriqué est le racémique :



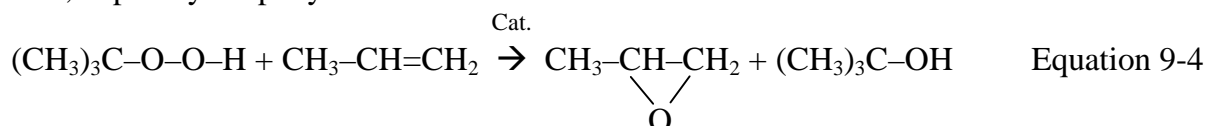
C'est un produit permettant la synthèse de différents polymères donnant naissance par exemple à des matériaux de revêtement ou permettant le moulage d'objets synthétiques [24]. Les polyéthers polyols $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-(-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-)}_n\text{-H}$ (60 % de l'utilisation) sont issus de l'addition de propylèneglycol sur n molécules d'oxyde de propylène. Ces polyéthers polyols servent principalement à produire les polyuréthanes par condensation avec les toluènes diisocyanates 2,4 et 2,6 [25].

L'hydrolyse de l'oxyde de propylène conduit au propylène glycol qui représente environ 20 % de son utilisation. Ce composé permet notamment de fabriquer des résines polyester insaturées, des tensioactifs non ioniques et des éthers utilisés comme solvants.

La capacité de production est de 3,4 Mt pour 1991 [25]. 90 % de la production mondiale de l'oxyde de propylène est assurée par deux industries seulement, Arco Chemicals et Dow Chemical Company. Le procédé utilisé par la première compagnie est une époxydation du propène par un hydroperoxyde obtenu soit à partir d'isobutane ou à partir d'éthylbenzène :

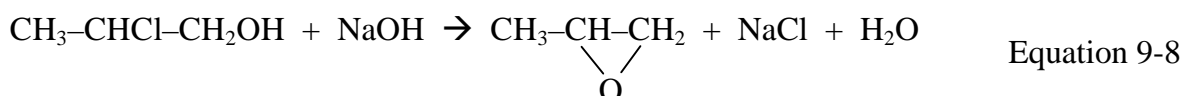
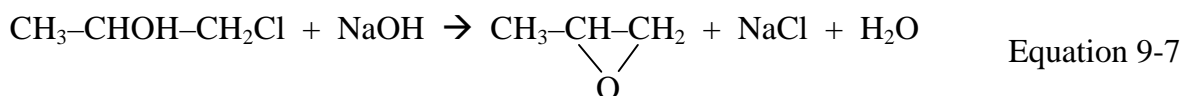
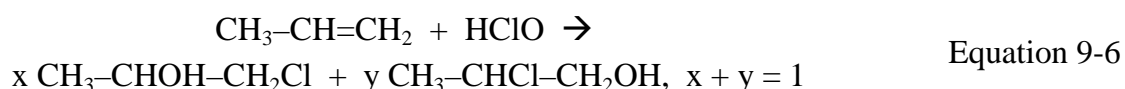


Ainsi, le peroxyde époxyde l'oléfine:



Toutes les réactions se passent en phase liquide soit avec un catalyseur homogène (naphténate de molybdène, Arco Chemicals) ou hétérogène (oxyde de vanadium par exemple, Shell). La sélectivité en oxyde de propylène est d'environ 90%. Comme sous-produits, on recense l'alcool tertibutylique ou l'alcool α -méthylbenzylique selon le peroxyde de départ.

Dow Chemical Company utilise un procédé à la chlorhydrine déjà utilisé comme ancien procédé pour la production de l'oxyde d'éthylène. Les réactions sont les suivantes :



Cette technique a le défaut de générer beaucoup de produits secondaires, coûteux à séparer. De plus, le chlore est cher et corrosif ce qui demande un équipement particulier [26].

On dénombre également d'autres procédés comme l'utilisation de peracides ou l'oxydation directe par l'eau oxygénée. Cette dernière n'est cependant pas utilisée à cause de son coût d'achat élevé.

L'oxyde d'éthylène est synthétisé en phase gazeuse sur un catalyseur d'argent avec une sélectivité de 70-80 % [27]. Cependant, la réaction analogue avec le propène ne donne qu'un mélange complexe de produits insaturés résultant de la rupture de la faible liaison C-H de l'hydrogène allylique. La bonne stabilité du radical allyle est en partie responsable de l'insuccès de la voie de l'oxydation directe. Par ailleurs, aucun catalyseur spécifique à l'oxyde de propylène n'a réellement été identifié.

L'oxydation directe du propène par l'oxygène en phase gazeuse sans catalyseur a été étudiée durant plusieurs années, mais ces procédés ne donnent pas de sélectivités en oxyde de propylène supérieures à 30 % (50 % à hautes pressions) [27]. Le faible coût des réactifs et la simplicité de la méthode en font un procédé compétitif mais les faibles rendement en oxyde de propylène le rendent actuellement peu viable économiquement parlant.

9.4.2 Etude du mécanisme réactionnel

L'oxydation directe du propène en phase gazeuse par l'oxygène moléculaire peut se réaliser à haute ou basse pression, en phase gazeuse ou liquide. Dans ce dernier cas, il a été démontré que les réactions d'époxydation se déroulent néanmoins dans la phase gazeuse (oxygène) [28]. Les produits de réactions sont principalement l'oxyde de propylène (PO), acétaldéhyde, le formaldéhyde, le CO, le CO₂, des oxydes de carbone, l'acroléine, le méthanol, le 1,5-hexadiène [27]. Cependant, les mécanismes réactionnels généraux ne sont pas établis de manière claire et univoque. Il est difficile de savoir quels sont le ou les agents qui époxydent le propène et comment ils sont formés car les réactions élémentaires sont très rapides et les recombinaisons nombreuses. Mais ci-après suit un recueil des différents intermédiaires réactionnels rencontrés dans la littérature responsables de l'époxydation du propène en phase gazeuse.

Masai et al. [29] affirment que des radicaux allylperoxy (CH₂=CH-CH₂OO•) sont formés par abstraction d'un hydrogène au propène suivi d'une addition d'O₂. Ils se décomposent ensuite en acétaldéhyde qui va, par abstraction d'hydrogène et addition d'O₂, donner naissance au radical acétylperoxy (CH₃COOO•). Ce radical va ensuite se combiner au propène pour former le PO. En parallèle, l'attaque du radical allylperoxy directement sur le propène donne également du PO. L'activation des ces différents radicaux se fait en milieu homogène grâce à l'acétaldéhyde. Puisque ce dernier est un produit de réaction, on peut s'attendre à un comportement autocatalytique pour la formation de PO.

Maslov et al. [30] ont également mis en évidence le rôle du radical acétylperoxy. En oxydant le propène en PO sur Ag₂O entre 66 et 240°C, il a été montré que la réaction d'oxydation ne se faisait qu'en présence d'acétaldéhyde. Ce composé est ainsi à l'origine des radicaux acétylperoxy qui favorisent la formation de PO par réaction avec le propène. Les produits secondaires sont l'acide acétique et le CO₂. Il a été montré que le rapport volume-surface catalytique n'a pas d'influence sur l'époxydation. Le mécanisme proposé simplifié est le suivant:



En 1973, Daniel et al. [31] ont mis en évidence un phénomène catalytique basé sur l'activité du radical allylperoxy. Le molybdate de bismuth ou l'oxyde de cuivre engendrent à leur surface des allylperoxy et des allylhydroperoxy qui désorbent dans la phase gazeuse (volume post-catalytique). Ces espèces oxydent ainsi le propène pour former le PO. En surface, ces espèces peuvent se décomposer en acroléine. La Figure 9-5 présente ce schéma réactionnel.

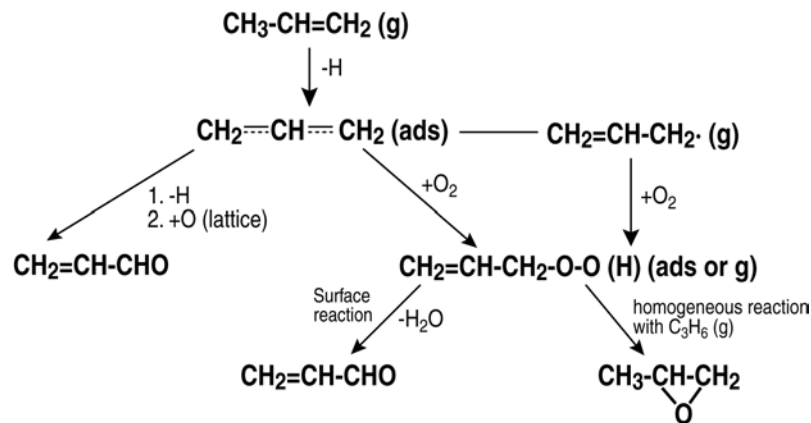
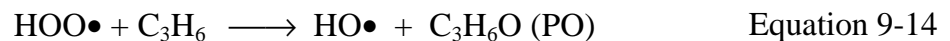


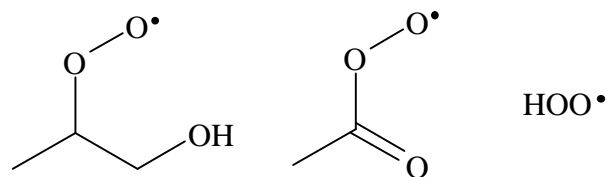
Figure 9-5 : schéma réactionnel du propène sur catalyseur hétérogène [32]

Cependant plusieurs articles [33-38] principalement plus récents indiquent que le radical hydroperoxy ($\text{HOO}\bullet$) peut également réagir avec le propène pour donner le PO :



Baldwin et al. [37] prétendent qu'il s'agit de l'étape cinétiquement limitante dans la formation de PO.

Pennington et al. [27] ont décrit la formation du PO dans le domaine de température de 232-276°C (pression entre 0.9-55 bar) par une série de réactions entre le propène et des radicaux peroxy. Ces derniers sont essentiellement :



La première espèce résulte de l'addition successive du radical hydroxyle et d'oxygène sur le propène. Ce nouveau radical a un temps de vie suffisant pour réagir avec le propène et donner le PO.

Quant aux catalyseurs, Blatter et al. [39] ont prétendu en 1995 qu'il n'existait réellement aucun catalyseur pour l'oxydation directe du propène en PO recensé jusqu'alors.

Cependant, la littérature cite comme indiqué le molybdate de bismuth, l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'argent.

En conclusion, beaucoup de voies réactionnelles sont avancées et il est difficile de préférer l'une à l'autre, d'autant plus que dans la réalité, tous ces mécanismes peuvent cohabiter. On peut retenir que les principaux radicaux époxydants sont l'acétylperoxy, l'hydroperoxy et l'allylperoxy.

9.4.3 Procédés de fabrication en phase gazeuse sans catalyseur

En 1992, Pennington et Fullington [40] ont proposé un procédé en continu. Les gaz entrants sont le propène, l'oxygène et le CO_2 . Ce dernier est un produit de réaction secondaire qui est utilisé comme diluant pour éviter les hautes concentrations en propène, minimisant le coking thermique.

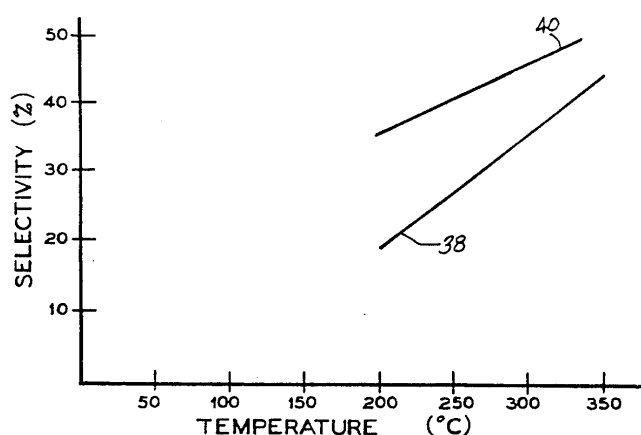


Figure 9-6: sélectivité du PO (38) et du PO + dérivés (40) selon la température [40]

De plus, sa capacité et sa conductivité thermique sont favorable à l'évacuation de la chaleur de réaction. Préférentiellement, la concentration de propène est de 40-75% vol., celle de l' O_2 de 5-15%, le reste étant du CO_2 . La température est comprise entre 200 et 350°C, Figure 9-6.

En dessous de 200°C, la réaction est trop lente et la sélectivité du PO chute. En dessus de 350°C, la combustion complète en CO_2 est trop importante. La pression partielle de propène est comprise entre 5 et 20 bars ($p_{\text{tot}} \leq 70$ bars), Figure 9-7. Le temps de séjour moyen préférable est compris entre 10 et 100 secondes, Figure 9-8.

Aux hauts temps de résidence, la sélectivité du PO chute fortement alors que celle du PO et de ses dérivés reste relativement stable. Ceci est dû aux oxydations consécutives du PO. Il est donc indispensable de contrôler précisément le temps de réaction.

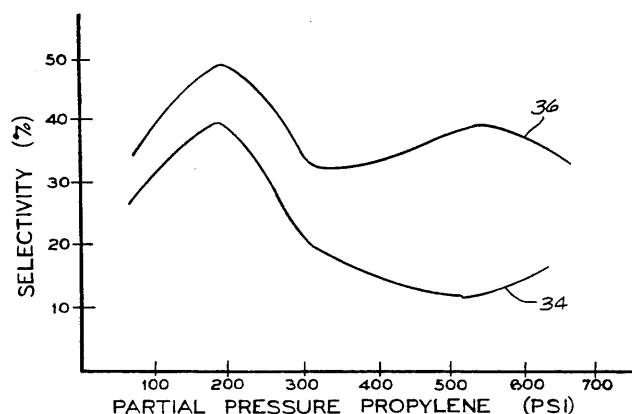


Figure 9-7: sélectivité du PO (34) et du PO + dérivés (36) selon la pression partielle de propène [40] (14.7 psi = 1 bar)

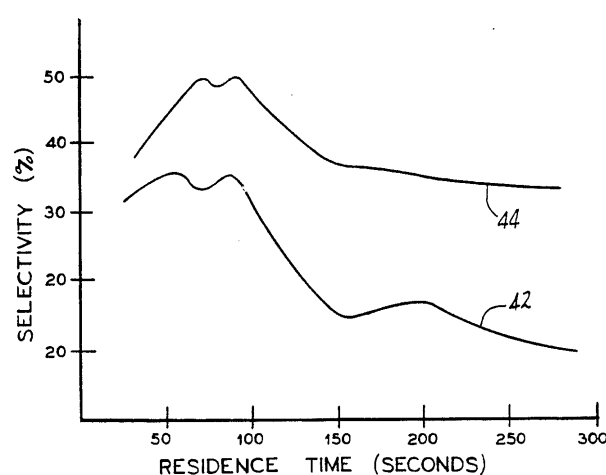


Figure 9-8: sélectivité du PO (42) et du PO + dérivés (44) selon le temps de résidence [40]

Une autre étude a montré [41] qu'une sélectivité en PO de 60% pouvait être atteinte par oxydation directe du propène à 290°C et 25 bar pour un temps de réaction de ~50 s. Mais ce résultat est douteux car le monoxyde de carbone n'est pas analysé.

En 1993, Meyer et al. [24] ont proposé un système analogue avec recyclage de l'acétaldéhyde formé par la réaction. Ce dernier augmente la sélectivité du PO jusqu'à 60% en stabilisant la réaction. La réaction se déroulait à 226°C et 5 bar pendant 90 minutes.

En conclusion, les conditions de travail observées sans catalyseur vont de 200 à 350°C et la pression totale est relativement haute (comprise entre 5 et 70 bar). Un bon point de

départ serait 20-30 bar à 290°C. Le rapport molaire $C_3H_6 : O_2$ proposé est de 15 : 1. La sélectivité en PO atteint au maximum 60 % (en présence d'acétaldéhyde). Une importance particulière doit être donnée au temps de réaction afin d'éviter les oxydations consécutives. Sa valeur est de quelques dizaines de secondes, dépendant de la température et de la pression.

Influence des matériaux

Le matériau constituant l'appareillage peut également avoir une influence : l'acier inoxydable catalyse l'isomérisation et la dégradation des radicaux peroxydiques intermédiaires qui conduisent normalement à l'obtention d'oxyde de propylène [42]. L'utilisation du titane permettrait d'éviter de tels phénomènes. Les sélectivités en PO obtenues par la société Progil avec ce matériau sont de 53% pour un taux de conversion de propène de 12% [42] (1970).

9.4.4 Notion d'explosibilité

Une notion importante pour la définition des conditions réactionnelles est la limite d'explosibilité du mélange C_3H_6/O_2 . La littérature cite fréquemment ces limites vers 25°C et 1 atm mais il est difficile de les trouver à 300°C et 20 bar par exemple. Avant de discuter l'influence de la température et de la pression, la Figure 9-9 présente plusieurs domaines de combustion.

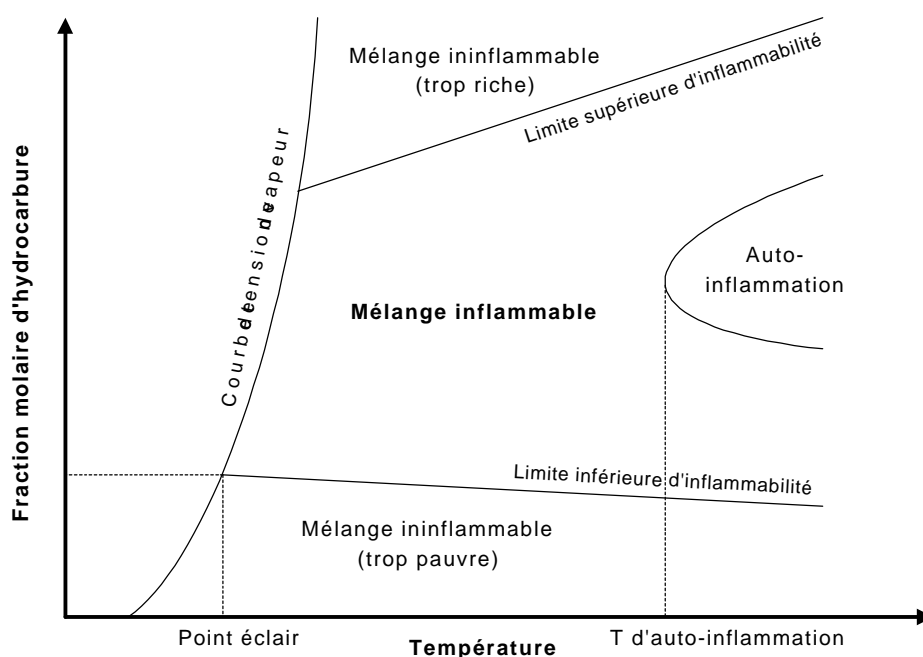


Figure 9-9 : Domaine d'inflammabilité d'un hydrocarbure dans l'oxygène [43]

Au centre se trouve la zone d'inflammabilité. On note que plus la température augmente, plus cette limite s'élargit. La différence entre limite d'inflammabilité et d'explosibilité est faible, c'est-à-dire que ces deux limites sont très proches et qu'on peut les confondre en une seule, même si le résultat est certes différent (combustion rapide contre respectivement explosion avec onde de choc). A plus haute température, le mélange n'a plus besoin d'une source extérieure de chaleur et explose tout seul (autoinflammation).

Une autre manière de représenter les domaines d'inflammabilité est le diagramme ternaire suivant, cf. Figure 9-10. En fixant la concentration de N_2 à zéro, on se retrouve sur l'arête en haut à droite du triangle.

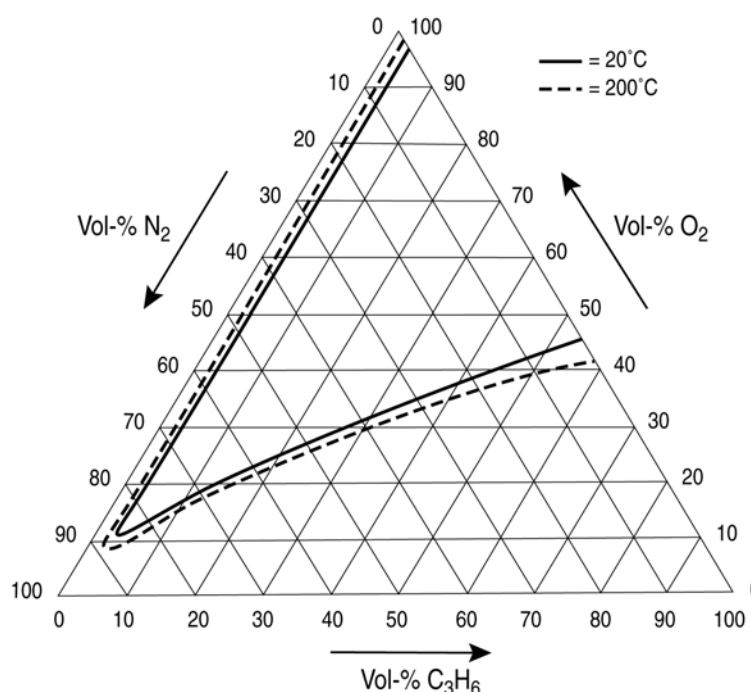


Figure 9-10 : diagramme ternaire du domaine d'inflammabilité du mélange $C_3H_6/O_2/N_2$ à 1 atm, [44]

La fraction molaire d' O_2 provoquant un mélange inflammable est comprise entre 45 et 97%, ce qui correspond à une fraction molaire de propène de 55 à 3%. L'élévation de la température à 200°C (au lieu de 20°C) n'élargit que très légèrement les limites d'inflammation.

L'augmentation de la pression élargit par contre plus intensément ces limites. Par exemple le méthane, sous 100 bar, explose entre 4.6 et 50% volumique dans l'air alors qu'à pression atmosphérique, c'est entre 5 et 15%. La Figure 9-11 illustre l'influence de la pression sur les limites d'un mélange éthylène/ O_2/N_2 . Ici, la fraction molaire du N_2 est constamment de 85%. Des données équivalentes pour le propène n'ont pas été trouvées.

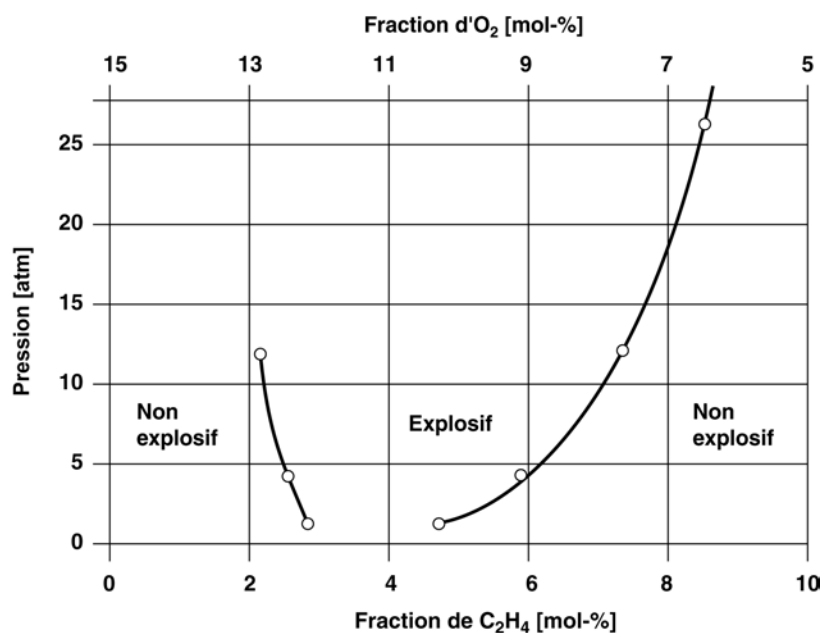


Figure 9-11 : Influence de la pression sur les limites d'inflammabilité d'un mélange éthylène/O₂/N₂. $y_{N_2}=0.85$, $T=200^\circ\text{C}$ [45]

L'encyclopédie des gaz de "Air liquide" donne comme limite pour le propène dans l'oxygène 2.1% et 53%. Il est donc possible de travailler sans risque avec 0-47% et 97.9-100% d'oxygène dans C₃H₆ (à température ambiante et 1 bar).

9.5 Références bibliographiques

1. K. Schubert, W. Bier, J. Brandner, M. Fichtner, C. Franz, and G. Linder, *Realization of Microstructure Reactors, Micro Heat Exchangers and Micromixers for Industrial Application in Chemical Engineering.*, 2nd International conference on microreaction technology (IMRET2), New Orleans, USA, 1998, pp 88-95.
2. W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Möbius, T. Richter, and K. Russow, Potentials and Realization of Microreactors, *DECHEMA Monographs*, 132, 1-28 (1995).
3. A. Rouge, B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk, and A. Renken, Microchannel Reactor for Fast Periodic Operation: The Catalytic Dehydration of Isopropanol, *Chem. Eng. Sc.*, in Press (2001).
4. A. Renken, *Technique de réaction*, Polycopié EPFL (institut de Génie chimique), 1992.
5. J. J. Lerou, M. P. Harold, J. Ashmead, T. C. O'Brien, M. Johnson, J. Perroto, C. T. Blaisdell, T. A. Rensi, and J. Nyquist, Microfabricated Minichemical Systems: Technical Feasibility, *DECHEMA Monographs*, 132, 51-69 (1995).

6. CRM, *Formulaires et tables*, Commission romande de mathématiques, de physique et de chimie, Editions du Tricorne, 1985.
7. P. Eisele and R. Killpack, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ©2000 Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000.
8. E. S. Huyser, *Methods in Free-radical Chemistry*, Marcel Dekker, Vol. 4, New York, 1973.
9. K.-P. Kämper, W. Ehrfeld, V. Döpfer, et al., *Microfluidic Components for Biological and Chemical Microreactors*, Institute of Microtechnology Mainz GmbH, 1997.
10. G. Wiessmeier, Thèse *Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmässigen Mesoporensystemen für selektive, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen*, Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), Karlsruhe, 1997.
11. G. Wiessmeier and D. Hoenicke, Microfabricated Components for Heterogeneously Catalysed Reaction, *J. Micromech. Microeng.*, 6, 285-289 (1996).
12. R. Srinivasan, S. L. Firebaugh, I.-M. Hsing, J. Ryley, M. P. Harold, K. F. Jensen, and M. A. Schmidt, *Chemical Performance and High Temperature Characterization of Micromachined Chemical Reactors*, Transducers', International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago, 1997.
13. D. Hoenicke and G. Wiessmeier, Heterogeneously Catalyzed Reactions in a Microreactor, *DECHEMA monographs*, 1996.
14. K.-P. Jäckel, Microtechnology: Application Opportunities in the Chemical Industry, *DECHEMA Monographs*, 132, 29-50 (1995).
15. A. Rouge and A. Renken, Forced periodic temperature oscillations in micro-channel reactors, *Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Engineering (IMRET 5)*, W. Ehrfeld, Ed., Springer, Berlin, 2001.
16. M. A. Liauw, M. Baerns, R. Broucek, V. B. O, J. M. Commenge, J. P. Corriou, K. Gebauer, H. J. Hefter, O. U. Langer, M. Matlosz, A. Renken, A. Rouge, R. Schenk, N. Steinfeldt, and S. Walter, *Periodic Operation in Microchannel Reactors*, IMRET 3, Frankfurt am Main, 2000, pp 224-234.
17. C. R. Friedrich and S. D. Kang, Micro Heat Exchangers Fabricated By Diamond Machining, *Precision Engineering*, 16, 56-59 (1994).

18. A. Weisberg, H. H. Bau, and J. Zemel, Analysis of Microchannels for Integrated Cooling, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 35, 2465-2474 (1992).
19. W. Bier, W. Keller, G. Linder, D. Seidel, and K. Schubert, Manufacturing and Testing of Compact Micro Heat Exchangers with High Volumetric Heat Transfer Coefficients, *Microstructures, Sensors, and Actuators American Society of Mechanical Engineers, Dynamic Systems and Control Division (Publication) DSC*, 19., 189-197 (1990).
20. B. Sunden, M. Faghri, and E. J. Kenyon, Overview of Fabrication Methods and Fluid Flow and Heat Transfer Characteristics of Microchannels, *Advances in Engineering Heat Transfer*, 3-23 (1995).
21. J. Brandner, M. Fichtner, and K. Schubert, Microchannel Reactors, Heat Exchangers and Micromixers, Forschungszentrum Karlsruhe, Hauptabteilung Versuchstechnik, Karlsruhe, *Communication interne* (1999).
22. M. B. Kleiner, S. A. Kuehn, and K. Habberger, High Performance Air Cooling Scheme Using Ducted Microchannel Parallel Plate-Fin Heat Sinks, *IEEE Annual Semiconductor Thermal Measurement & Management Symposium*, 122-130 (1995).
23. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford, 5^{ème} édition, 1994.
24. J. L. Meyer, L. Charles, and B. T. Pennington, *Non-Catalytic Oxidation of Alkylene to Alkylene Oxide in the Presence of Recycled Aldehyde By-Products*, No. 5241088, Olin Corporation, Cheshire, Conn, United States Patent, 1993.
25. R. Perrin and J. P. Scharff, *Chimie industrielle*, Masson, Ed., 1993.
26. R. C. Lemon, S. Depot, and P. C. Johnson, *Selective Non-Catalytic Vapor-Phase Oxidation of Saturated Aliphatic Hydrocarbons to Olefin Oxides*, No. 3 132 156,, United States Patent Office, 1964.
27. B. T. Pennington, M. S. Stark, and D. J. Waddington, The Formation of Propene Oxide from the Co-Oxidation of Propene and Acetaldehyde, *Combust. Sci. and Tech.*, 106, 297-305 (1995).
28. O. Orzesek, *Zwischenbericht zum Thema: Propylenoxid*, MPI für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr), 1995.
29. M. Masai, E. Echigoya, and K. Morikawa, Mechanism of the Gas-Phase Oxidation of Propylene in a Propylene-Excess Atmosphere under Pressure, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41, 910-919 (1968).

-
30. S. A. Maslov, J. R. Monnier, and G. W. Keulks, Kinetics and Mechanism of the Co-Oxidation of Olefins and Aldehydes in Liquid and Gas Phase, *Oxidation Communications* 3, 1, 61-69 (1983).
 31. C. Daniel, J. R. Monnier, and G. W. Keulks, The Catalytic Oxidation of Propylene. III Additional Evidence for the Surface Initiated Homogeneous Reactions, *J. of Catalysis*, 31, 360-368 (1973).
 32. G. W. Keulks, C. Daniel, and J. R. Monnier, Evidence for the Surface Initiated Homogeneous Reactions during the Catalytic Oxidation of Propylene, (1972).
 33. Y. V. Bart, I. I. Ioffe, and Y. K. Nikonova, Liquid Phase Oxidation of Propylene, *Neftekhimiya* 9, 6, 873-881 (1969).
 34. Z. H. Lodhi and R. W. Walker, Oxidation of Allyl Radicals : Kinetic Parameters for then Reactions of Allyl Radical with HO₂ and O₂ between 400 and 480°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2361-2365 (1991).
 35. M. S. Stark and D. J. Waddington, Oxidation of Propene in the Gas Phase, *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 123-151 (1995).
 36. N. D. Stothard and R. W. Walker, Oxidation Chemistry of Propene in the Autoignition Region : Arrhenius Parameters for the Allyl + O₂ Reaction Pathways and Kinetic Data for Initiation Reactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 2621-2629 (1992).
 37. R. R. Baldwin, D. R. Stout, and R. W. Walker, Arrhenius Parameters for the Addition of HOO Radicals to Ethene between 400 and 500°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2147-2150 (1991).
 38. T. Hayashi, L.-B. Han, and S. Tsubota, Formation of Propylene Oxide by the Gaz-Phase Reaction of Propane and Propene Mixture with Oxygen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2298-2304 (1995).
 39. F. Blatter, H. Sun, and H. Frei, *Selective Oxidation of Propylene by O₂ with Visible Light in a Zeolite*, S. P. J. C. Balzer Ag, Berkeley, 1995.
 40. R. T. Pennington and M. C. Fullington, *Non-Catalytic Oxidation of Propylene to Propylene Oxide*, No. 5 117 011, Olin Corporation, United States Patent, 1992.
 41. O. Orzesek, Thèse *Selective Oxidation von Propen mit Luft zu Propyleneoxid*, MPI für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr), 1998.
 42. S. PROGIL, *Procédé d'oxydation du propylène*, No. 70 43957, Institut national de la propriété industrielle, Paris, 1970.

43. L'air liquide, *L'encyclopédie des gaz*, Elsevier, New York, 1976.
44. F.-R. Kappler, *Explosionstheorie und Funkenzündung sowie experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen von Olefin/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur*, T. F. D. U. E.-N. These, Erlangen, DE, 1974.
45. J. Gaube, H. Grosse-Wortmann, and K. H. Simmrock, Explosionsgrenze der Systeme $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ bis 26 at und 300°C sowie $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ bei 1 at und 20°C , *Chemie-Ing.-Techn.*, 40, 660-662 (1968).

10

Appareillages

L'équipement utilisé pour la déshydrogénation du propane a été en majeure partie exploité pour l'oxydation partielle du propène. Un appendice particulier a cependant dû être développé pour fournir le propène sous pression. L'analyse a également été réalisée par chromatographie en phase gazeuse mais une colonne supplémentaire a été nécessaire.

Un système particulier de connexion du réacteur aux échangeurs a été imaginé afin d'optimiser le passage des gaz des microsystèmes au tube macroscopique.

10.1 Les microéchangeurs de chaleur

Les microéchangeurs de chaleur ont été fournis par le Forschungszentrum (Hauptabteilung Versuchstechnik) de Karlsruhe. Ils fonctionnent à courant croisé. Le cœur de l'échangeur est composé de l'unité micro-usinée issue de la superposition de feuillets sur plusieurs niveaux, cf. Figure 10-1.

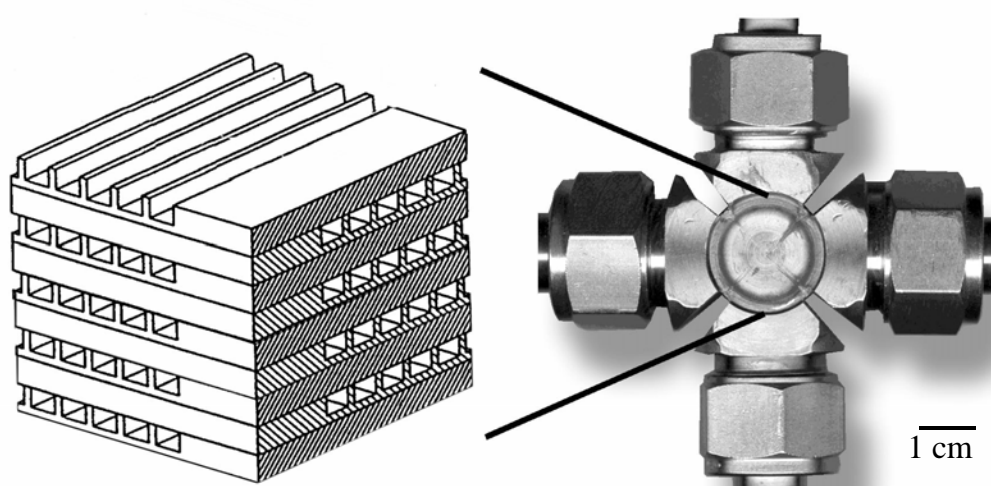


Figure 10-1 : microéchangeur de chaleur en acier inoxydable, connexions de 14 mm

Ces feuillets sont solidement liés par « diffusion bonding » [1]. Le procédé consiste à les compresser fortement les uns contre les autres à haute température. La résistance mécanique est alors très grande. Les dimensions de l'échangeur et des canaux sont données au Tableau 10-1.

Nombre de niveaux	50
Dimensions d'un niveau	$14 \times 14 \times 0.2$ mm
Hauteur totale	10 mm
Canaux par niveau	34
Largeur des canaux	200 μ m
Hauteur des canaux	100 μ m
Diamètre hydraulique	133 μ m
Volume total des canaux	2×0.238 ml
Perte de charge à 13.7 NI/min N ₂	100 mbar
Capacité maximale d'échange thermique	200 kW (25 kW/(m ² · K))

Tableau 10-1 : dimensions des microéchangeurs de chaleur

L'unité est ensuite soudée dans une croix munie de connexions type Swagelok 14 mm. La difficulté est que les connexions avec l'appareillage passent par de la tubulure de 1/8 de pouce (~3.2 mm). Il serait effectivement possible d'utiliser un raccord classique passant de 14 mm à 1/8" mais celui-ci présente un trop grand volume mort. D'autre part, en supposant que les gaz frais arrivent jusqu'au premier échangeur pour être chauffés, l'expérience a montré que la température des raccords (égale environ à la température de l'échangeur à savoir la température finale de chauffe) les préchauffe trop tôt avant leur arrivée dans les microcanaux.

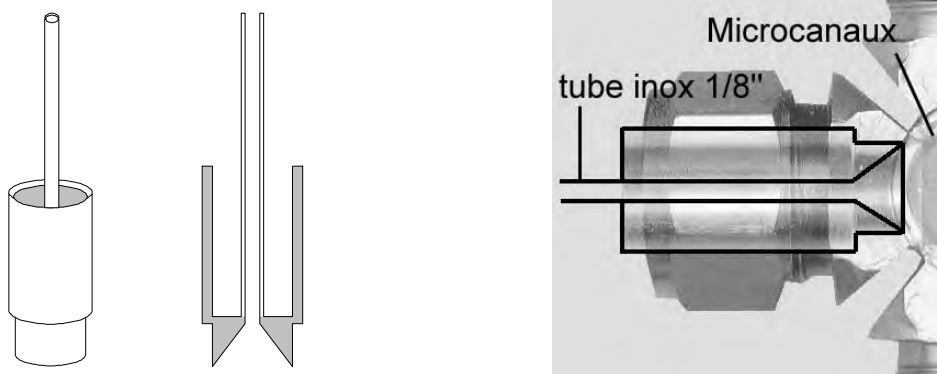


Figure 10-2 : pièces spécialement développées pour le raccord des microéchangeurs de chaleur au reste de l'installation macroscopique

Une pièce spéciale a été développée pour diminuer cette transmission de chaleur et faire arriver les gaz le plus rapidement possible dans la microstructure. Le schéma de cette pièce est présenté à la Figure 10-2. Il s'agit d'un tube court de 14 mm soudé à une extrémité à un tube de 1/8". A l'endroit de la soudure, un cône a été usiné afin que les gaz soient répartis de manière homogène dans tous les microcanaux.

10.2 Intégration des microéchangeurs de chaleur

Le réacteur tubulaire qui se trouve entre les deux échangeurs peut être de taille variable. Il suffit pour cela d'utiliser des unions 1/8" (côté échangeur) – 1/4" si le réacteur a ce diamètre extérieur. Le tube est chauffé par une bande électrique enroulée. Une isolation de laine de verre est ensuite ajoutée.

La Figure 10-3 représente cette partie de l'installation. De haut en bas circule le mélange réactionnel. Perpendiculairement, de l'air chaud ou froid est injecté à 2'000 Nml/min sous 5 bar pour garantir une bonne homogénéité de la température dans l'échangeur. La vanne de détente est placée après le passage dans la microstructure car plus la pression est élevée, plus la conductivité thermique du fluide est grande.

Le premier microéchangeur complet est donc à la température du réacteur et le second est stabilisé à 100°C environ, température où la réaction est interrompue sans condensation d'hydrocarbure.

Dans le cas du chauffage (premier microéchangeur), le mélange réactionnel frais arrive dans la réduction 1/8" - 14 mm. Afin d'éviter que ce mélange ne chauffe avant son arrivée dans les microcanaux (ce qui ferait démarrer la réaction trop tôt), de l'air frais est injecté dans l'espace vide entre le tube 14 mm et 1/8", cf. (2) Figure 10-3. Par simplicité, cet air provient des échangeurs après avoir été refroidis à la température ambiante. A l'opposé (cas du refroidissement), il est nécessaire de chauffer le tube 1/8" avec du cordon chauffant jusqu'au fond de la cavité de la réduction avant l'entrée dans le deuxième microéchangeur, cf. (3) Figure 10-3.

Des mesures de température sont effectuées à chaque entrée et sortie des microéchangeurs (1 mm avant les microcanaux). La préchauffe de l'air à la température de réaction, cf. (1) Figure 10-3, est régulée avec le thermocouple d'entrée dans l'échangeur.

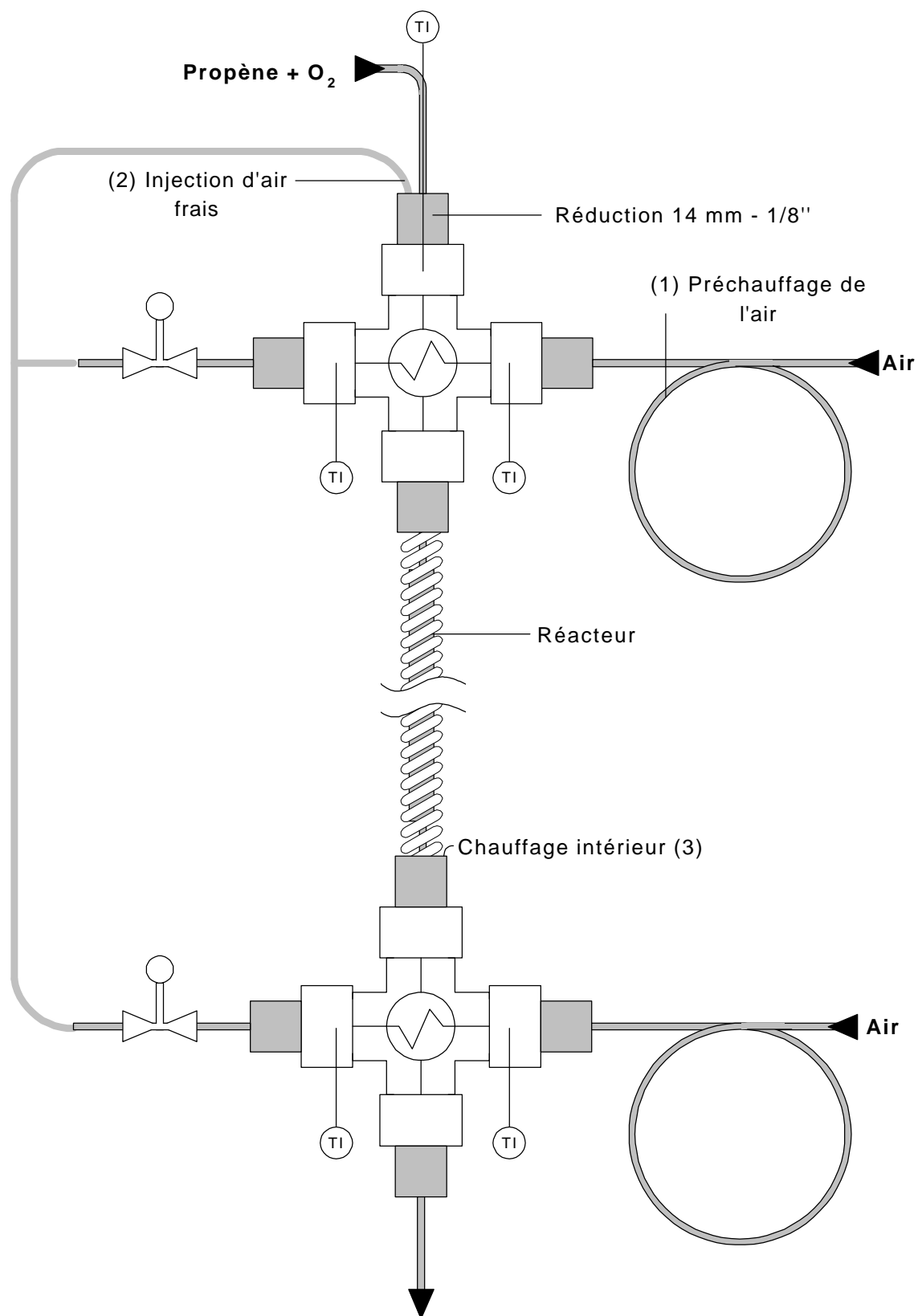


Figure 10-3 : intégration des microéchangeurs de chaleur au réacteur tubulaire

10.3 L'alimentation en propène sous pression

Disposer de propène gazeux et l'injecter dans le réacteur sous pression n'est pas trivial. Comme le montre la Figure 10-4, à 40 bar, le point d'ébullition est de 80°C environ. La première idée consiste à envoyer le propène liquide dans une pompe HPLC puis, une fois sous pression, de le chauffer à environ 100°C avant le mélange avec l'oxygène. Mais afin d'éviter les phénomènes de cavitation dans la pompe (le propène entre à sa température d'ébullition à 10 bar environ) il serait nécessaire de refroidir la tête du piston de la pompe. Aucun fabricant n'a accepté de fournir une telle pompe pour le propène, ne pouvant pas garantir son bon fonctionnement.

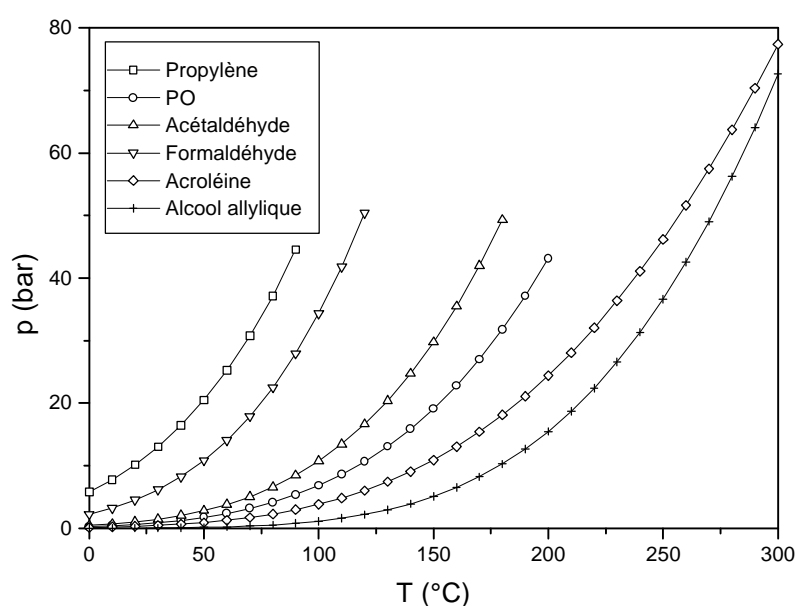


Figure 10-4 : tensions de vapeur du propène et des principaux produits de réaction

Une autre technique bien plus simple a été imaginée. Le propène est stocké dans un réservoir cylindrique de 2 litres environ muni d'un double manteau dans lequel circule de l'éthylèneglycol. Ce dernier est chauffé à 80°C par exemple pour faire monter la tension de vapeur du propène à 40 bar. La tubulure de sortie du réservoir est ensuite chauffée pour garantir l'état gazeux.

Mais un nouveau problème survient. Il s'agit du chauffage du contrôleur de débit de propène qui ne supporte pas une température supérieure à 70°C, sans compter que ses composants en polymère gonflent au contact de l'hydrocarbure bouchant l'appareil. Il est nécessaire de remplacer le contrôleur par une vanne à aiguille pneumatique sans parties plastiques. La mesure du débit est alors perdue ce qui rend la situation difficile. Mais le contrôle de cette vanne sera opéré d'une autre manière décrite au chapitre suivant.

10.4 La régulation de pression

Le propène liquide est donc chauffé dans un réservoir de 2 litres, cf. (1) sur la Figure 10-5. Le gaz passe par une vanne réglable pneumatique (2). Il est ensuite mélangé dans un té à O_2 ou N_2 dont le débit est contrôlé par MFC (6). Puis le mélange est envoyé dans le réacteur (3). Une dernière vanne réglable (4) ajuste la pression dans le GC.

Mais à ce stade ni la pression dans le réacteur, ni le débit de propène n'est régulé. Il y a pour cela deux techniques : une régulation appelée consécutive et une autre appelée imbriquée.

Régulation consécutive

Dans ce cas, la vanne réglable (2) ajuste la pression totale dans le réacteur, cf. Figure 10-5. La vanne réglable (5) ajuste le débit total (dont la consigne est calculée à partir du débit de propène désiré additionné au débit de O_2 ou N_2) grâce au MFM (Mass Flow Meter). L'astuce est que cet appareil est situé après la vanne de détente (5) ce qui implique qu'il n'a pas besoin d'être chauffé à $100^\circ C$, ce qu'il ne supporterait pas.

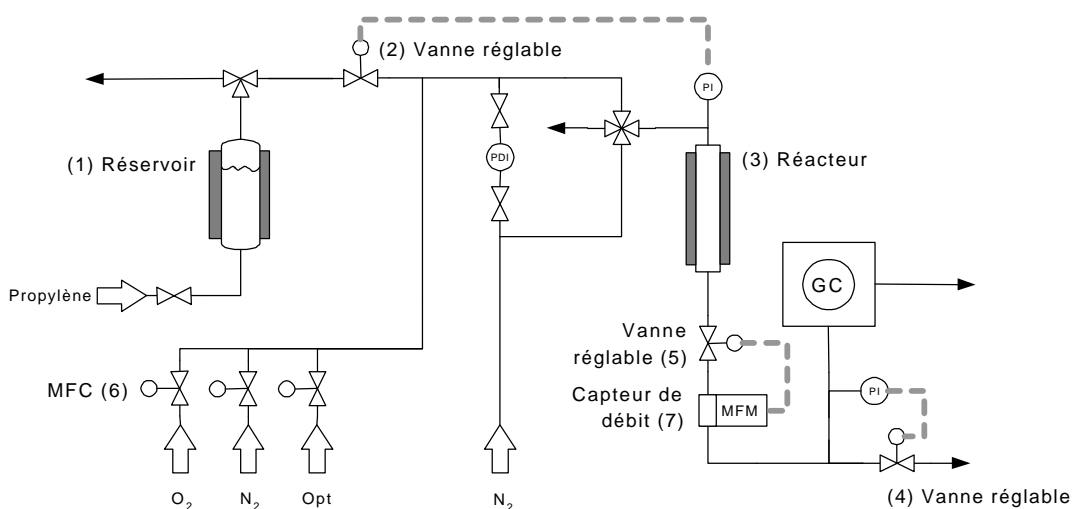


Figure 10-5: schéma simplifié de l'installation, régulation consécutive

Régulation imbriquée

Dans ce cas, la vanne du propène (2) est liée au capteur de débit et la vanne de détente (5) à la pression du réacteur, cf. Figure 10-6.

Chacune de ces techniques a ses avantages. La première fixe plus rapidement la pression, la seconde le débit total. Plusieurs essais ont été réalisés et les paramètres PID sont difficiles à trouver. La technique utilisée est celle de la réponse indicielle mais elle ne

donne pas forcément de bons résultats pour des systèmes du premier ordre comme c'est le cas ici. De plus, comme le débit volumique total est faible par rapport au volume total de l'installation (8 litres en conditions normales), la régulation de la pression est très lente.

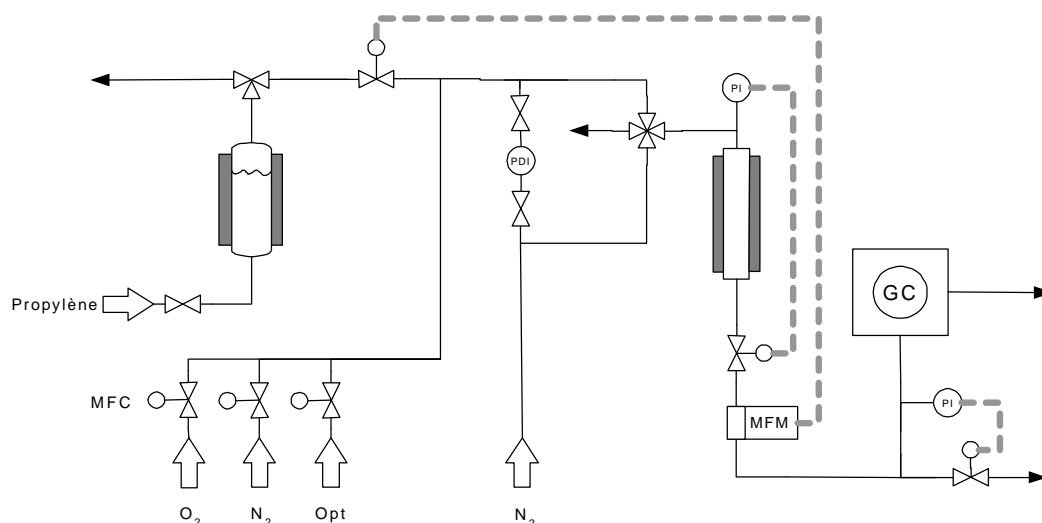


Figure 10-6: régulation imbriquée

Cependant, le système régulation imbriquée a, expérimentalement, de la peine à stabiliser. Le système à régulation consécutive est préféré.

Le défaut principal de cette régulation est qu'une variation de pression sera corrigée par le flux de propène. La concentration d'oxygène va ainsi varier. Comme la vitesse de réaction est très sensible à cette valeur (explosions) la mise en route de l'installation ne peut se faire qu'en travaillant avec de l'azote au lieu de l'oxygène. Une fois le système stabilisé, le N_2 est remplacé par O_2 .

10.5 L'analyse

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse est identique à celui de la déshydrogénation du propane mais muni de deux détecteurs, un FID et un TCD. Le premier est utilisé pour détecter tous les hydrocarbures présents après réaction :

Propène, Acétaldéhyde, Acroléine, Propionaldéhyde, Acétone, PO,
Alcool allylique, 1,5-hexadiène

Le second détecte en plus les gaz permanents et autres produits de combustion complète :

N_2 , O_2 , CO, CO_2 , H_2O

Pour le FID, plusieurs colonnes capillaires ont été testées et il ressort que le mélange d'hydrocarbures est difficile à séparer à cause de leurs points d'ébullition proches. La colonne capillaire HP-1 a été choisie. Son seul défaut est de ne pas séparer le propionaldéhyde de l'acétone. Ceci n'est cependant pas très important car ces produits ne sont que des dérivés secondaires et minoritaires de la réaction. On note que la longueur et l'épaisseur du film sont grands, condition indispensable pour avoir une séparation efficace.

La séparation des gaz permanents sur colonne capillaire n'est pas facile non plus. La colonne Carboxen 1010 permet de séparer tous ces gaz, sauf le O_2 du N_2 . Un exemple de chromatogramme est donné à la Figure 10-7.

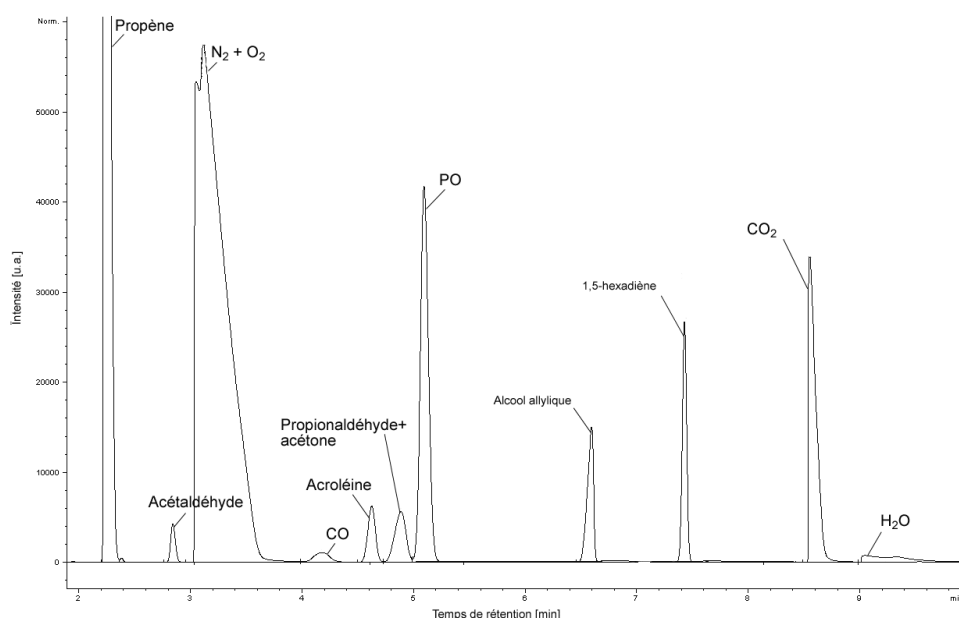


Figure 10-7 : superposition des deux chromatogrammes de la séparation des produits de réaction sur colonnes capillaires

Le calibrage des composés organiques a créé quelques difficultés car tous les hydrocarbures (propène excepté) sont liquides aux conditions STP. Seul une boucle d'injection gazeuse est disponible sur le GC. Le calibrage par colonne à bulle reste peu reproductible et l'extrême toxicité de certains produits (acroléine, PO) en empêche le remplissage. Un septum « fait main » a été utilisé et installé à la place de la boucle d'injection. De cette manière, il a été possible d'injecter avec une seringue entre 0.2 et 1 μ l d'hydrocarbure liquide. Les courbes de calibrage sont en général très reproductibles et très linéaires.

Pour les gaz séparés par la Carboxen 1010, tous sont gazeux à l'exception de l'eau. Cette dernière a été calibrée selon les mêmes techniques que ci-dessus. Le CO_2 et le CO ont été

dilués par N_2 . N_2 et O_2 ont été dilués par le CO_2 . A nouveau, des courbes de calibrage reproductibles et linéaires ont été obtenues.

10.6 Références bibliographiques

1. W. Bier, W. Keller, G. Linder, D. Seidel, and K. Schubert, Manufacturing and Testing of Compact Micro Heat Exchangers with High Volumetric Heat Transfer Coefficients, *Microstructures, Sensors, and Actuators American Society of Mechanical Engineers, Dynamic Systems and Control Division (Publication) DSC, 19.*, 189-197 (1990).

11

Développement du réacteur

11.1 Caractérisation du réacteur tubulaire

Vu l'exothermie de la réaction, il est préférable de choisir un réacteur long et de petit diamètre. Une telle géométrie améliore également la distribution des temps de séjour. Celle-ci peut être estimée [1] en calculant le nombre adimensionnel de Bodenstein (Bo). Le Bo dépend du Pe_{ax} :

$$Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{L}{d_t} \quad \text{Equation 11-1}$$

Ce dernier est estimé par:

$$Pe_{ax} = \frac{u d_t}{D_{ax}} \quad \text{Equation 11-2}$$

D_{ax} est le coefficient de dispersion axiale qui peut être déterminé à partir de la relation théorique de Taylor et Aris [1]:

$$D_{ax} = D_m + \frac{u^2 d_t^2}{192 D_m} \quad \text{Equation 11-3}$$

D_m est le coefficient de diffusion moléculaire dans le gaz.

On note que plus la longueur du tube est grande ou plus le diamètre est faible, plus grand est le Bo. Sachant qu'un Bo supérieur à 100 est nécessaire pour considérer l'écoulement comme piston, les dimensions suivantes ont été choisies pour le dimensionnement du réacteur tubulaire:

diamètre intérieur: 5 mm
longueur: 45 cm

Le temps de passage moyen doit se trouver proche de 50 secondes selon la réaction étudiée. Le coefficient de diffusion moléculaire du propène étant de $8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ à 30 bar et 300°C [2], le coefficient de dispersion axiale est égal à $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ($u = 0.9 \text{ mm/s}$).

Les résultats montrent qu'il est possible de couvrir une large gamme de temps de passage en conservant un $Bo > 100$. La Figure 11-1 présente un graphique des ces valeurs.

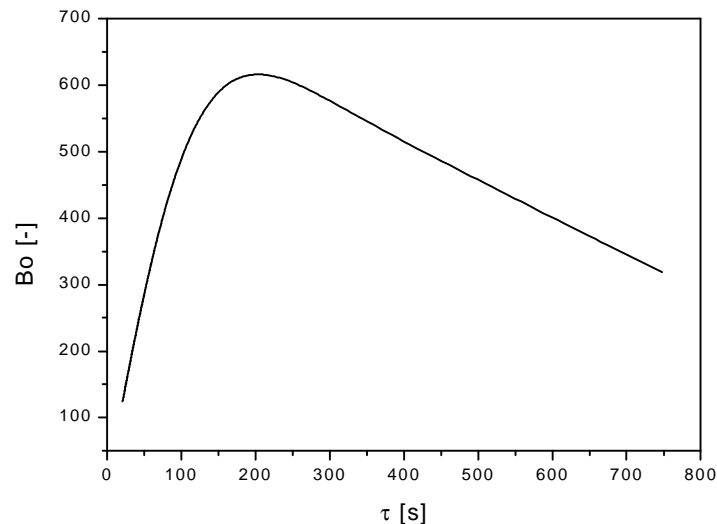


Figure 11-1 : Bo selon différents temps de passage dans un tube de 45 cm de long, 5 mm de diamètre intérieur alimenté en propène à 300°C et 30 bar

Il est donc acceptable de modifier le temps de réaction en jouant sur le débit total du gaz au lieu de changer la longueur du réacteur (par souci de conserver les mêmes conditions hydrodynamiques).

Ces calculs supposent que le gaz est composé de propylène pur, ce qui reste une bonne estimation puisque la concentration d'oxygène ne dépasse pas une dizaine de pour-cent.

11.2 Transfert de chaleur dans un tube

Le passage d'un gaz dans un tube chaud et isotherme fournit une certaine quantité de chaleur au fluide en un temps donné. La surface d'échange thermique (surface intérieure du tube) par unité de volume est déterminante. Plus le tube est fin, plus il réchauffera le gaz efficacement. En supposant un écoulement laminaire et en fixant la température de la paroi, il est possible de calculer simplement le profil axial de température du gaz. Mieux encore, il est possible d'estimer l'effet de la diminution du diamètre du tube, ou plus précisément de la subdivision d'un seul tube en plusieurs autres plus fins.

Ainsi, la division d'un seul canal en plusieurs canaux parallèles de section totale identique permet le passage de la même quantité de fluide à une même vitesse débitante. Le transfert de chaleur s'en trouve amélioré, tout comme la distribution des temps de séjour (liée au Bodenstein). En supposant le régime laminaire, il en découle [3] :

$$Nu = \frac{hd_i}{\lambda} = 3.66 \Rightarrow h = 3.66 \frac{\lambda}{d_i} [W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}] \quad \text{Equation 11-4}$$

Où : d_i diamètre intérieur du tube [m]
 h coefficient global de transfert de chaleur [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
 λ conductivité thermique du gaz [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] ($= 0.058 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [2])
 Nu nombre de Nusselt [-]

Le flux de chaleur est proportionnel au coefficient global de transfert de chaleur h et à la différence de température entre le gaz et la paroi du tube. Cette dernière étant fixée à 300°C , il suffit d'intégrer le flux de chaleur sur la longueur du tube pour obtenir un profil de température. Le gaz est assimilé à du propène pur incompressible à 150°C et 1.4 bar. La Figure 11-2 illustre la subdivision d'un canal de 5 mm de diamètre en plusieurs canaux de section totale toujours identique.

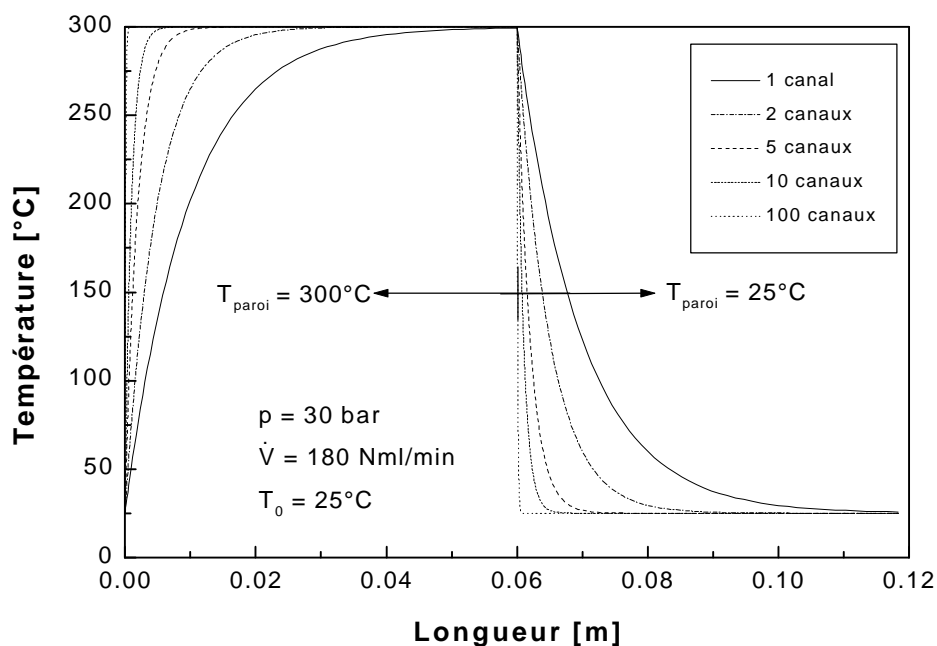


Figure 11-2 : effet de la subdivision de canaux cylindriques sur l'échange de chaleur paroi-fluide, 180 Nml/min C_3H_6 , 30 bar

Mathématiquement, le temps de chauffe ou de refroidissement à une température donnée est directement proportionnel à la section du canal en question. Ainsi, un canal de section circulaire et d'un diamètre de $100 \mu\text{m}$ prendrait $20 \mu\text{m}$ environ pour passer de 25 à 299°C avec une paroi à 300°C (à la même vitesse débitante et pression que précédemment). Cela n'est certes pas très réaliste puisque la conductivité thermique du gaz constitue dans ces conditions une limitation mais une première impression des énormes performances thermiques réalisables dans un microéchangeur de chaleur sont données ici.

11.3 Profil de température avec propène sous pression

Du propène a été injecté à 88 Nml/min et 20 bar dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable (diamètre intérieur 5 mm, extérieur 7 mm, longueur 250 mm) chauffé traditionnellement par un four cylindrique. Un profil de température assez loin du saut indiciel a été observé.

Le profil de température obtenu avec les deux microéchangeurs de chaleur est nettement plus favorable : les montées et descentes en température sont beaucoup plus rapides, cf. Figure 11-3. Sachant que la réaction d'oxydation du propène est très lente en dessous de 230°C (déterminé expérimentalement à 30 bar et avec 8% d'O₂), les microéchangeurs permettent un contrôle des conditions réellement plus précis.

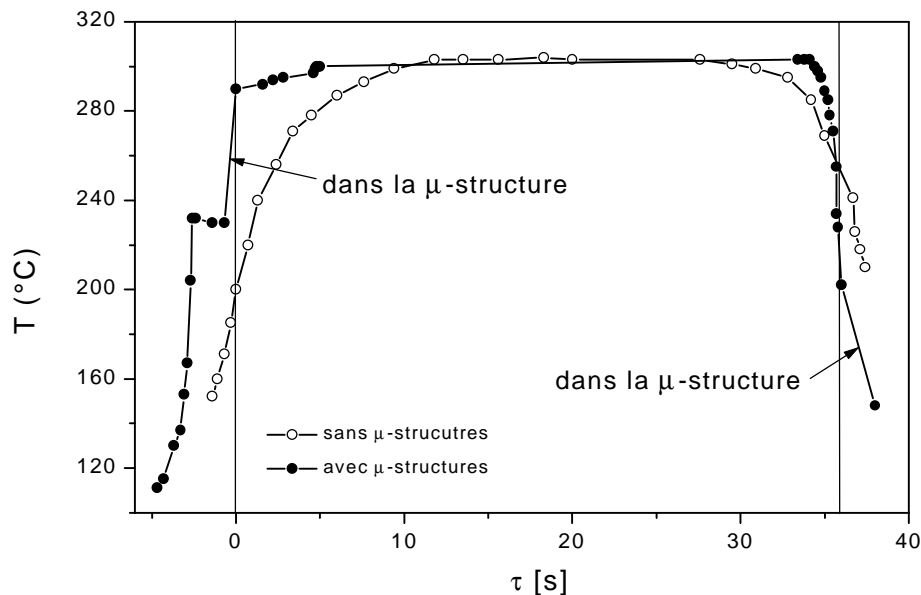


Figure 11-3 : amélioration du profil de température du propène dans le réacteur grâce aux microéchangeurs de chaleur, 88 Nml/min C₃H₆, 20 bar

Vu la diversité des diamètres de tube (raccords, réduction, etc.), les profils ont été rapportés en terme de temps de passage, ce qui permet une bonne comparaison.

Le plateau de température présent juste avant l'entrée dans le premier microéchangeur correspond à la zone du cône de dispersion (réduction 14 mm – 1/8'') après la sortie du tube 1/8'' (8 mm avant l'entrée dans les microcanaux). Dans cette zone, le rapport surface/volume diminue et ceci peut expliquer un comportement adiabatique. Cet effet peut aussi provenir du refroidissement local de la réduction par injection d'air frais comme présenté à la figure 10-3 (page 166).

Il n'est pas possible de mesurer la température à l'intérieur des microcanaux des échangeurs. Le thermocouple ne peut être placé qu'à leur entrée et sortie. Cependant, un calcul analogue à la Figure 11-2 peut être effectué. Le débit d'air est considéré comme suffisant pour maintenir une température uniforme dans tout l'échangeur, fixée à 292°C car les gaz sortent dans ces conditions du premier échangeur. L'écoulement est laminaire ($Re = 2.0$).

Selon la Figure 11-4, la température maximale est obtenue après environ 100 μm de distance, ce qui correspond à environ 8 millisecondes de temps de chauffe. Même si cela n'est qu'une valeur indicative, l'échangeur est absolument suffisant (voire surdimensionné). Le temps passé à l'intérieur du microéchangeur du chauffage doit être considéré comme temps de réaction.

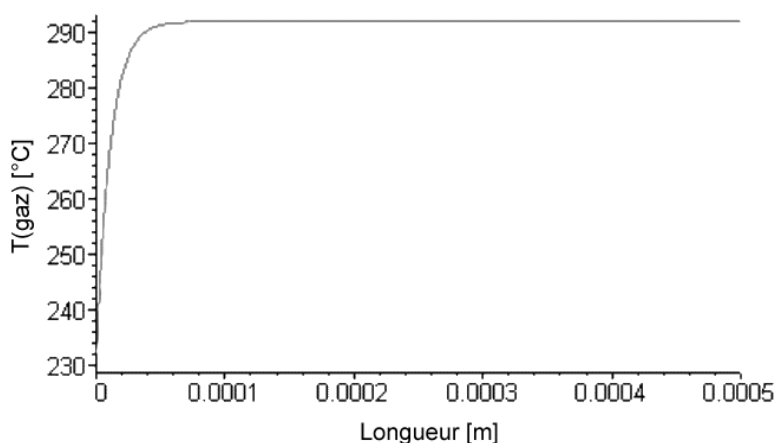


Figure 11-4 : simulation de la température du propène dans un microcanal (ID=130 μm), $T_{paroi}=292^{\circ}C$, 20 bar C_3H_6 , débit total 88 Nml/min

En conclusion, le profil de température est nettement amélioré par l'usage de microéchangeurs de chaleur. Ceci convient tout particulièrement au contrôle d'une réaction homogène exothermique relativement rapide. Les échangeurs sont d'ailleurs suffisamment performants et supporteraient des débits beaucoup plus grands que 88 Nml/min. Dans ce cas, le profil sans microéchangeurs serait encore plus mauvais alors qu'avec les échangeurs, il serait absolument identique.

L'appareillage peut être utilisé dans cette configuration pour l'oxydation partielle du propène.

11.4 Références bibliographiques

1. A. Renken, *Technique de réaction*, Polycopié EPFL (institut de Génie chimique), 1992.

2. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, Fourth Edition, 1986.
3. P. Javet and W. Caprez, *Cours de phénomènes de transfert, volume 3*, Polycopié, Lausanne EPFL, 1980.

12

Oxydation partielle du propène

Dans un premier temps, l'oxydation du propène sera réalisée dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable sans microstructures. Une vue d'ensemble des conditions réactionnelles permettra de mieux orienter les travaux et de bien cerner le rôle des microstructures pour la réaction.

12.1 Procédure expérimentale

Quel que soit le réacteur, la procédure commence par le remplissage du système par du propène à la pression de réaction. Puis la régulation est activée afin d'ajuster le temps de passage désiré dans le réacteur. A ce stade, 8% d'azote est ajouté au C_3H_6 . Une fois le système stable, l'azote est remplacé par 8% d'oxygène et la réaction démarre. Cette quantité d' O_2 garantit une vitesse d'oxydation acceptable sans risque d'emballement.

Mais il s'avère que la réaction est très difficile à contrôler à cause de son exothermie. Pour un temps de passage donné, la conversion du propène a tendance à augmenter au fil du temps car l'élévation de la température du réacteur de 1 ou 2°C influence significativement la vitesse d'oxydation. Cela va sans compter avec les petites variations de concentration d'oxygène liées à la régulation de pression (cf. chapitre 10.4, page 168). Le système est donc extrêmement sensible.

Calcul des conversions et sélectivités

Comme la phase ne contient pas de gaz inerte ou de traceur, le changement de volume (donc de débit) durant la réaction n'est pas estimé. Mais puisque la conversion de propène est faible (<10%), la variation de volume est considérée comme nulle.

Ainsi, la conversion de propène est estimée en fonction de la somme des produits de réaction analysés et de la quantité de propène non réagie. Les sélectivités et conversions sont calculées d'après les fractions molaires comme suit :

$$X_{C_3H_6} = \frac{y_{PO} + y_{Acroléine} + \frac{2}{3} y_{Acéthaldehyde} + y_{Propionaldehyde+Acétone} + y_{Alcoolalllique} + \frac{1}{3} y_{CO} + \frac{1}{3} y_{CO_2} + 2y_{1,5-hexadiène}}{y_{C_3H_6} + y_{PO} + y_{Acroléine} + \frac{2}{3} y_{Acéthaldehyde} + y_{Propionaldehyde+Acétone} + y_{Alcoolalllique} + \frac{1}{3} y_{CO} + \frac{1}{3} y_{CO_2} + 2y_{1,5-hexadiène}}$$

Equation 12-1

$$S_i = \frac{n_i \cdot y_i}{y_{PO} + y_{Acroléine} + \frac{2}{3} y_{Acéthaldehyde} + y_{Propionaldehyde+Acétone} + y_{Alcoolalllique} + \frac{1}{3} y_{CO} + \frac{1}{3} y_{CO_2} + 2y_{1,5-hexadiène}}$$

Equation 12-2

Où : y_i est la fraction molaire du gaz i

n_i est le coefficient stœchiométrique du composé i

12.2 Oxydation sans microéchangeurs de chaleur

Une première réaction a été réalisée dans un réacteur conventionnel. Les conditions réactionnelles, les conversions et sélectivités sont données au Tableau 12-1.

Composé	% vol.	X (%)	S (%)
Propylène	98.38	3.1	
PO	1.32		41.2
Acroléine	0.16		5.0
Acétaldéhyde	1.50		31.4
Propionaldéhyde+Acétone	0.12		3.8
Alcool allylique	0.10		3.2
1,5-hexadiène	0.02		1.4
O2	1.90	76.3	
CO	0.63		6.5
CO2	0.71		7.4
N2	0.00		

Frac. propylène :	92
Frac. oxygène :	8
Débit total [Nml/min] :	67
V réacteur [ml] :	8.84
T réacteur [°C] :	260
p réacteur [bar abs.] :	20
Temps de passage [s] :	80.1

Tableau 12-1 : quantités des produits de réaction après oxydation partielle du propène, 260°C, 20 bar

Les sélectivités des hydrocarbures sont toujours données par rapport au propène et non à l'oxygène. La sélectivité la plus importante est celle du PO (41%) suivie de près par celle de l'acétaldéhyde (31%). Les autres produits viennent ensuite en quantités nettement inférieures.

Une telle réaction a été répétée avec différents temps de passage. Les conversions et la sélectivité du PO sont chaque fois reportées, cf. Figure 12-1.

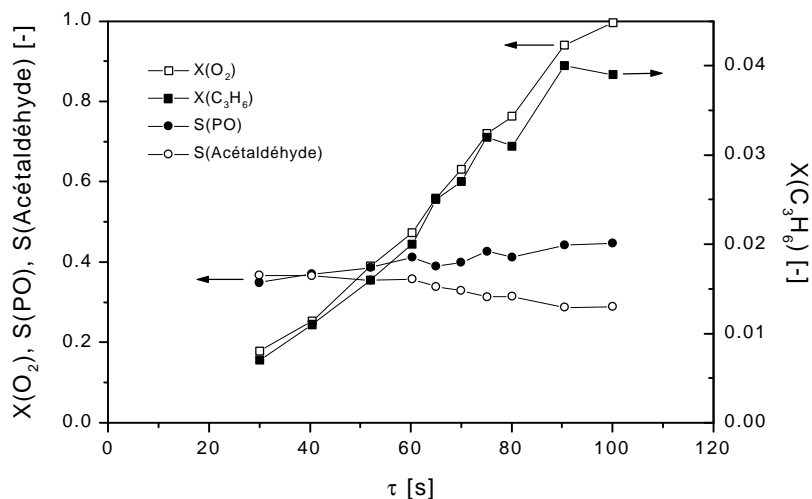


Figure 12-1 : augmentation de la sélectivité en PO avec le temps de réaction, 20 bar, 260°C, 8% O_2 , réacteur inox 5 mm diamètre intérieur

Plus l'avancement de la réaction est grand, plus la sélectivité du PO augmente au détriment de celle de l'acétaldéhyde. Cela corrobore la théorie de Masai et al. [1] qui avance que le PO est formé par interaction de propène et du radical acétylperoxy, lui-même issu d'une molécule d'acétaldéhyde. Ce comportement autocatalytique est confirmé par l'inflexion positive des courbes de conversion entre 30 et 75 minutes qui signifie que la vitesse de réaction augmente au fil du temps alors qu'elle devrait diminuer par disparition de l'oxygène. Orzesek [2] a déjà observé que le PO apparaît avec un « retard » dû au manque d'acétaldéhyde au début de l'oxydation.

Les autres sélectivités sont stables à tous les temps de passage.

12.2.1 Reproductibilité des sélectivités

Un problème majeur survient lorsque la conversion d'oxygène atteint 100%. Dans ce cas, le réacteur se couvre de coke et des réactions d'oligomérisation et polymérisation apparaissent, probablement due à la condensation des radicaux de la phase gazeuse ne se trouvant plus en milieu oxydant. Les oligomérisations ont déjà été observées par Orzesek [2] dans les mêmes conditions. Le premier désavantage est que l'huile formée s'infiltre dans les appareils en aval du réacteur et empêche le passage des gaz dans la vanne de détente. Le système est alors bouché.

Mais un autre désagrément survient. Le coke et les oligomères dans le réacteur modifient la sélectivité du PO, même lorsque la conversion d'oxygène repasse en dessous de 100%. La Figure 12-2 montre qu'avec le réacteur coké, la réaction est plus lente et surtout que la

sélectivité du PO est diminuée de plus de la moitié, cela au profit du propionaldéhyde et/ou de l'acétone.

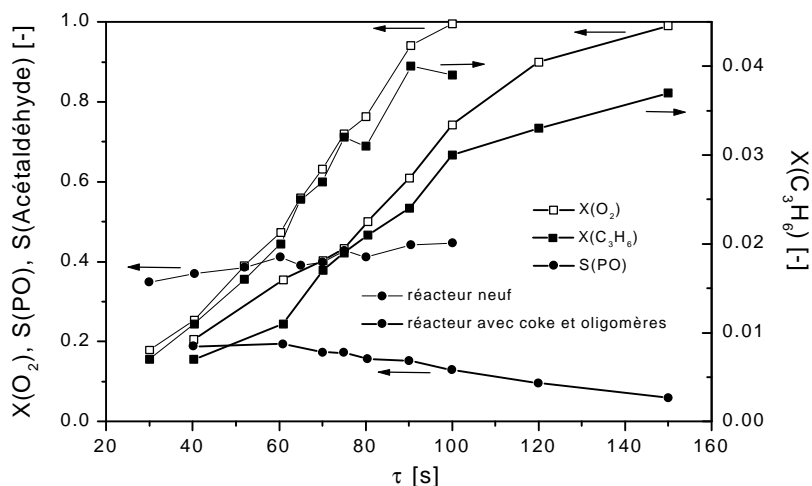


Figure 12-2 : augmentation de la sélectivité en PO avec le temps de réaction 20 bar, 260°C, 8% O₂, réacteur inox ID 5mm

Il est donc indispensable de ne jamais atteindre une conversion d'O₂ de 100% sous peine de devoir changer ou nettoyer à fond le réacteur. Les microéchangeurs de chaleur ont là un rôle prépondérant à jouer. Le contrôle optimal de la durée de réaction permettrait d'approcher des conversions d'O₂ proches de 100% sans vraiment l'atteindre.

12.2.2 Etude systématique des conditions de travail

Il est très difficile de travailler à des fractions molaires en oxygène supérieures à 8% car la vitesse de réaction devient très sensible aux variations de température. La réaction s'emballe, la conversion est totale et le système n'est plus isotherme. Ces 8% sont donc fixés.

Afin de bien cerner l'influence de la température et de la pression totale sur les conversions, sélectivités et vitesses de réaction, plusieurs oxydations ont été réalisées. La pression s'étend de 15 à 36 bar et la température de 240 à 300°C. La conversion d'oxygène a été fixée à 0.7 mais la marge d'erreur n'a pas pu se situer en dessous de ±0.1.

Selon la Figure 12-3, la meilleure sélectivité en PO (46%) est obtenue à haute température et basse pression. Mais sans microéchangeurs de chaleur, il n'est pas possible d'augmenter la température au-delà de 300°C car la réaction devient trop rapide (les temps de réaction figurent au Tableau 12-2). Le profil de température n'est plus garanti. Dans la zone « μ » de la Figure 12-3, il est indispensable d'utiliser les microéchangeurs pour contrôler la réaction.

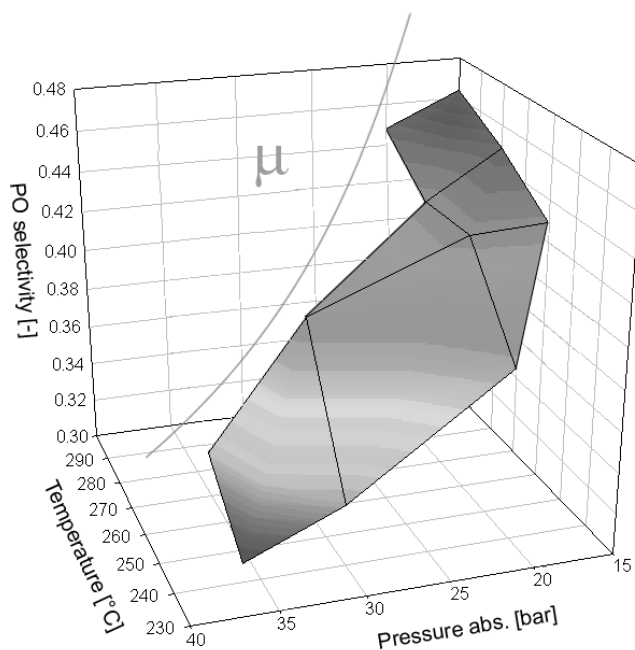


Figure 12-3 : maximisation de la sélectivité du PO à haute température et basse pression, $X(O_2)=0.7\pm0.1$, $y_0(O_2)=0.08$

	15 bar	20 bar	30 bar	36 bar
240°C		117s	40.9s	31s
260°C	202s	75s	35s	16.5s
280°C	112s	38.6s		
300°C	28.1s	25s		

Tableau 12-2 : temps de réactions dans différentes conditions de p et T pour une conversion d'O₂ comprise entre 0.6 et 0.8

L'idée consiste dès lors à explorer le domaine des plus hautes températures où la sélectivité en PO devrait être accrue. Les temps de réaction vont se raccourcir fortement et les microéchangeurs joueront là un rôle prépondérant.

12.3 Oxydation avec microéchangeurs de chaleur

Le temps de réaction nécessaire à une conversion d'O₂ de 60-80% diminue très rapidement lorsque la température atteint 310-320°C. Au lieu des 17 secondes minimum rencontrées dans le réacteur conventionnel, il s'agit de quelques secondes seulement. A 15 bar, une réaction a été réalisée avec les microéchangeurs de chaleur. La sélectivité du PO ainsi que le temps de réaction correspondant sont illustrés à la Figure 12-4.

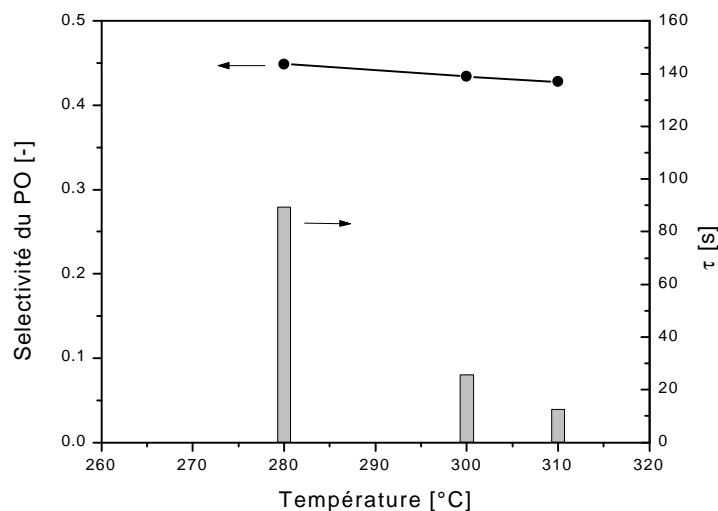


Figure 12-4 : sélectivité du PO et temps de réaction dans le réacteur doté des microéchangeurs de chaleur, 15 bar, 8% O₂, X(O₂)=0.7±0.1

Malheureusement, dès 280°C, la sélectivité du PO diminue. Sa valeur se situe toujours au-dessus de 40% environ, comme dans le réacteur sans microstructures, mais la tendance est inversée. Il en est de même à 20 bar, cf. Figure 12-5.

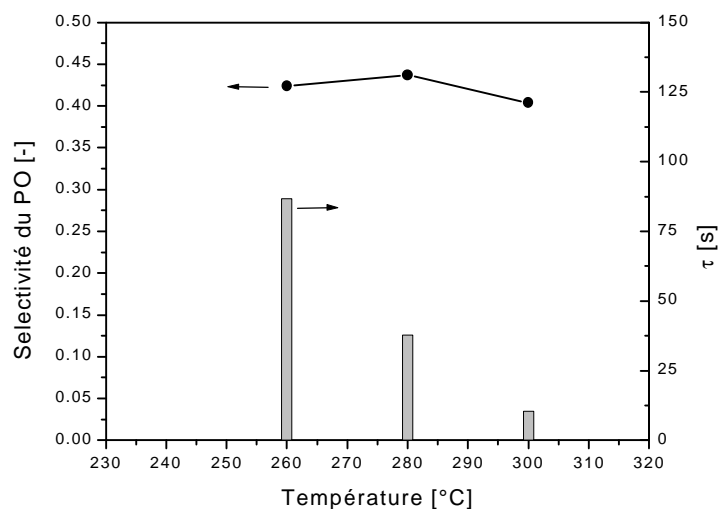


Figure 12-5 : sélectivité du PO et temps de réaction dans le réacteur doté des microéchangeurs de chaleur, 20 bar, 8% O₂, X(O₂)=0.7±0.1

Il n'est donc pas favorable de travailler au-dessus de 300°C, en tout cas dans ces conditions.

Cependant il a été démontré que le réacteur doté des microéchangeurs de chaleur permet de contrôler une réaction d'oxydation rapide (temps de réaction de quelques secondes) sans arriver fatalement à une conversion d'oxygène de 100%, qui dans ce cas provoque la formation d'oligomères. Cela peut être très bénéfique pour des oxydations où des réactions consécutives sont à éviter pour conserver une bonne sélectivité du composé intermédiaire. Des réactions exothermiques peuvent également être réalisées à plus haute température en minimisant le risque d'emballement.

12.4 Références bibliographiques

1. M. Masai, E. Echigoya, and K. Morikawa, Mechanism of the Gas-Phase Oxidation of Propylene in a Propylene-Excess Atmosphere under Pressure, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *41*, 910-919 (1968).
2. O. Orzesek, Thèse *Selective Oxidation von Propen mit Luft zu Propyleneoxid*, MPI für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr), 1998.

13

Conclusions

Le profil de température du propène sous pression dans un réacteur tubulaire conventionnel a été déterminé expérimentalement. Celui-ci indique que le gaz a besoin de plus de 20% du temps de passage total pour atteindre la température de la paroi du tube. Il en va de même pour le refroidissement. Dans ces conditions, la réaction n'est pas isotherme, ce qui peut, d'une manière générale, affecter la sélectivité des produits de réaction.

L'implantation des deux microéchangeurs de chaleur à l'entrée et à la sortie du réacteur tubulaire ont permis d'augmenter fortement les vitesses de chauffe et de refroidissement du gaz. Ceci a été optimisé en utilisant des raccords réducteurs spécialement développés pour relier les échangeurs aux tubulures macroscopiques de l'installation, y compris le réacteur. Grâce à ces raccords, la température du gaz est plus faiblement influencée par celle de la tubulure environnante et ne varie que principalement dans les microcanaux. Il a par ailleurs été démontré que la capacité des microéchangeurs utilisés est très largement suffisante. Leur efficacité serait conservée malgré des débits de propène plus élevés.

Un nouveau type de réacteur a donc été développé permettant le contrôle précis de la température de réaction. Ceci implique une maîtrise de la durée de réaction nettement améliorée par rapport à un réacteur tubulaire conventionnel. Si plusieurs réactions sont en compétition, l'avantage du système est d'amener très rapidement le mélange réactionnel à la température favorisant la réaction désirée, et le refroidissement rapide permet d'éviter les éventuelles réactions consécutives indésirables. Le réacteur est applicable à une multitude de réactions, principalement exothermiques, en phase liquide ou gazeuse.

L'oxydation partielle du propène a été réalisée initialement dans un réacteur tubulaire conventionnel. A 260°C et 20 bar, il faut environ 100 secondes pour convertir tout l'oxygène (8% dans le propène initialement). Il a été démontré que la vitesse de consommation du propène augmente avec le temps de réaction, ce qui indique un comportement autocatalytique. Le risque est l'emballement de la réaction et une conversion d'oxygène de 100%. Il faut absolument éviter cette situation dans laquelle des oligomères et du coke se forment dans le réacteur. Cela a pour effet irréversible de faire chuter de plus de la moitié la sélectivité du PO au profit du propionaldéhyde et/ou de

l'acétone. Il est donc indispensable d'empêcher la conversion totale de l' O_2 par un contrôle précis du temps de réaction. Les microéchangeurs de chaleur ont là un rôle prépondérant à jouer. Des études au microscope optique ont montré qu'aucun coke ou oligomères ne se déposent dans le réacteur si la conversion d' O_2 n'atteint pas les 100%.

Les conditions de pression et de température maximisant la sélectivité en oxyde de propylène ont été déterminées expérimentalement. Dans le réacteur conventionnel (sans microstructures) la gamme de pression et de température a été limitée par les performances du système, c'est-à-dire que seul des temps de réaction supérieurs à 10 secondes environ ont pu être acceptés. En dessous de cette valeur, le réacteur conventionnel n'assure plus un profil axial de température convenable. La plus haute sélectivité en PO (46%) a été obtenue à 300°C et 15 bar mais par extrapolation, il a semblé que cette valeur pouvait être encore augmentée à plus haute température.

L'utilisation du réacteur avec microéchangeurs de chaleur pour l'oxydation du propène a permis d'entrer dans un domaine de pression et de température où le temps de réaction est inférieur à 10 secondes. Il a ainsi été possible de travailler à 310°C et 15 bar en conservant une température de réaction stable le long du réacteur et, surtout, en évitant la conversion totale d'oxygène (produisant des oligomères et du coke). Dans ces conditions, la sélectivité du PO n'a pas dépassé celle obtenue à 300°C.

Il a cependant été démontré qu'avec l'utilisation de microéchangeurs de chaleur, il est possible de contrôler très précisément la température et la durée d'une réaction homogène. Cela est particulièrement indiqué pour des réactions exothermiques dont l'avancement doit être limité à cause de potentielles réactions consécutives limitant, par exemple, la sélectivité d'un composé intermédiaire désiré. Par extension, le concept du refroidissement rapide peut être utilisé en catalyse hétérogène lorsque des réactions post-catalytiques ont lieu.

14

Annexes

14.1 Déshydrogénation du propane

14.1.1 Matériaux, produits et gaz utilisés

Produit/gaz	Fournisseur	Type/référence
Propane	Carbagas, Lausanne	Pureté 35 (>99.95%)
Air	-	Air atmosphérique
Oxygène	Carbagas, Lausanne	Pureté 35 (>99.995%)
Hydrogène	Carbagas, Lausanne	Pureté 45 (>99.995%)
Argon	Carbagas, Lausanne	Pureté 48 (>99.998%)
Azote	Carbagas, Lausanne	Pureté 45 (>99.995%)
Hélium	Carbagas, Lausanne	Pureté 46 (>99.996%)
Fibre de verre	Steklovolokno, Polotsk, Biélorussie	E-Type
SnCl ₂	Fluka, Buchs	96526; purum; >98%
H ₂ PtCl ₆ .aq	Fluka, Buchs	81080; purum; ~38% Pt
Pt/γ-alumine	Alfa Aesar	No. 011797

14.1.2 Caractéristiques techniques des appareils et software

Utilisation	Appareil	Fabricant	Type
Contrôle des débits	Boitier de commande	Vögtlin Instruments AG, Aesch	E-5716-A
	MFC Air, H ₂ /Ar, N ₂	Vögtlin Instruments AG, Aesch	F-201C-FA-11-V
	MFC propane	Vögtlin Instruments AG, Aesch	F-201C-FA-11-P
Contrôle des pressions	Capteur de pression différentiel (piézo-électrique)	Vögtlin Instruments AG, Aesch	FCX-C Series FHKV35V1-AKCY- AA 4-20 mA 0-1.3 bar
	Capteur de pression relatif (piézo-électrique)	Haenny, Jegenstorf	ED 510/384.521, 0-500 mbar rel.
	Vanne progressive électrique Combi-Flow	Vögtlin Instruments AG, Aesch	CO-LI-11-E
Chauffage	Four monobloc	Vinci Technologies, France	Sur mesure, en bronze, 3 zones de chauffe, max 550°C
	Thermocouples 0.5mm	Thermocoax, Dietikon	Type K, SKI 05/(10 ou 25 ou 50)NN
	Férule de raccord de thermocouples (0.5mm → 1/8'')	BON Technologies SA, St-Prex	SGE, P/N 0726702 GVF 8-005, Vespel
Pilotage informatique	Carte multifonction	National Instrument, Ennetbaden	Lab-PC-1200
	Carte sorties analogiques	National Instrument, Ennetbaden	AT-AO-10
	Logiciel	National Instrument, Ennetbaden	LabView® 5.0 PC
Tuyauterie	Raccords, vannes manuelles et vanne 4 voies magnétique	Arbor AG, Niederrohrdorf	Divers

	Vannes magnétiques	Seitz, Wetzikon	2 voies, 898/116 NW 2,5 2451 HT/115 NM 0.8
Analyse	Chromatographe en phase gazeuse	Hewlett-Packard, Urdorf	HP G1540A (HP série 6890)
	Colonne capillaire	Supelco, Buchs	Carboxen 1010, 30 m, diamètre ext. 530 μm
	TCD	Hewlett-Packard, Urdorf	
	Spectromètre de masse	Balzers, Liechtenstein	TSU 260D
Réaction	Membrane	Johnson Matthey & Brandenberger AG, Zürich	Tube Ag/Pd, ID6.0 x 400 mm ou ID1.6 x 200 mm, épaisseur 70 μm

14.1.3 Calibrages GC

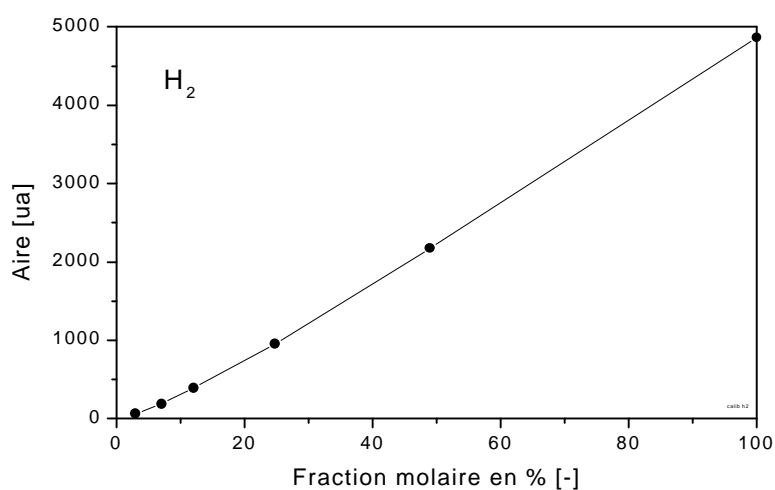


Figure 14-1 : courbe de calibration de l'hydrogène sur le TCD (points reliés par segments droits), $p_{GC}=1.4$ bar, $T_{\text{boucle}}\cong 100^{\circ}\text{C}$

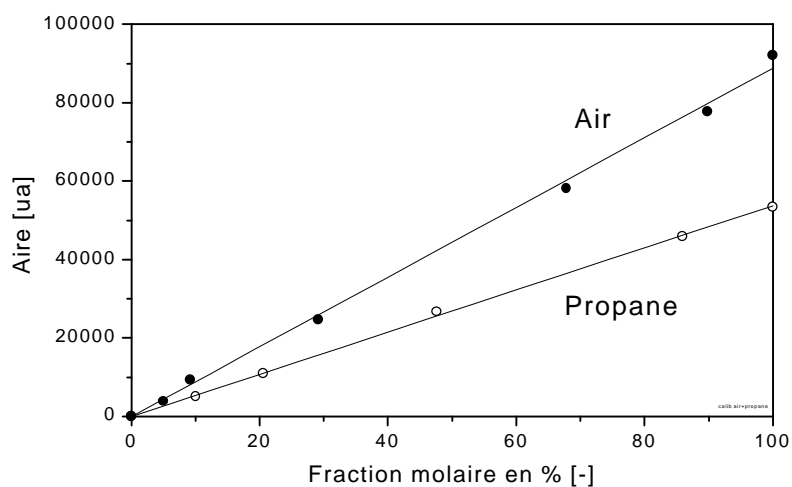


Figure 14-2 : courbe de calibration de l'air et du propane sur le TCD (régression linéaire sur les points), $p_{GC}=1.4$ bar, $T_{boucle}\cong 100^{\circ}\text{C}$

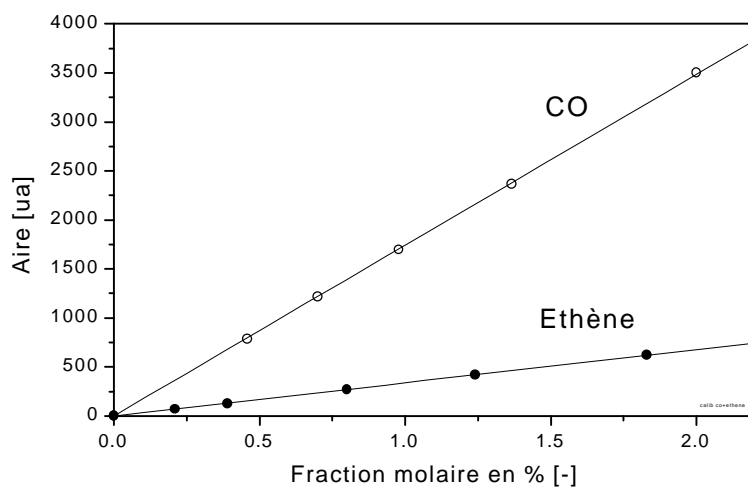


Figure 14-3 : courbe de calibration du CO et éthène sur le TCD (régression linéaire sur les points) $p_{GC}=1.4$ bar, $T_{boucle}\cong 100^{\circ}\text{C}$

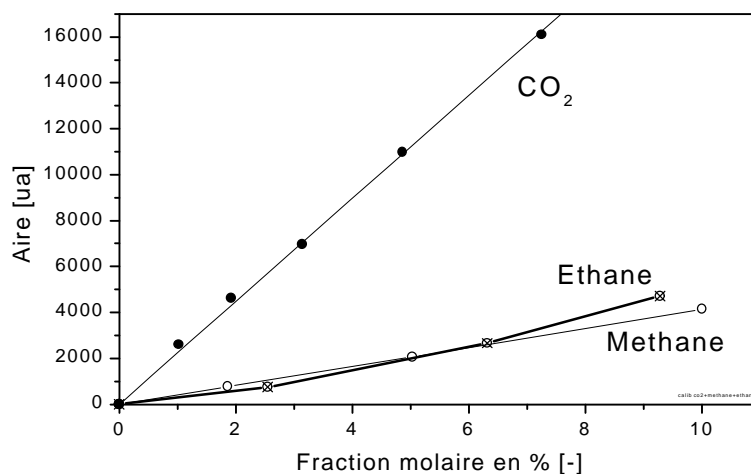


Figure 14-4 : courbe de calibrage du CO_2 sur le TCD (régression linéaire sur les points) et du méthane et éthane (points reliés par segments droits), $p_{\text{GC}}=1.4$ bar, $T_{\text{boucle}}\cong 100^\circ\text{C}$

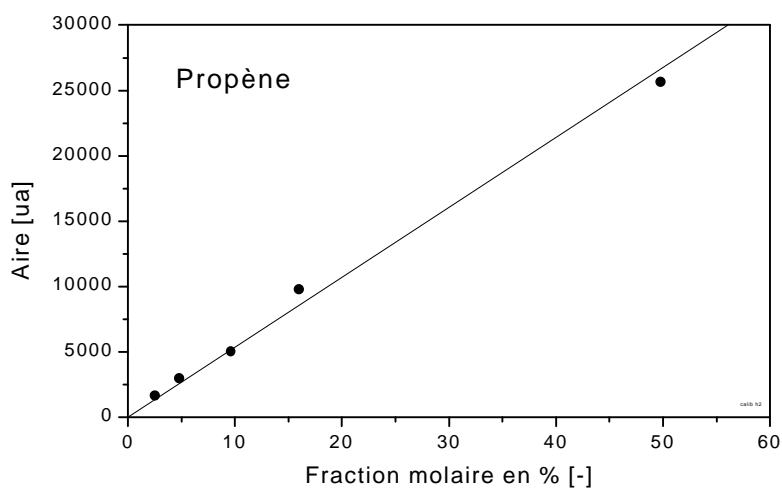
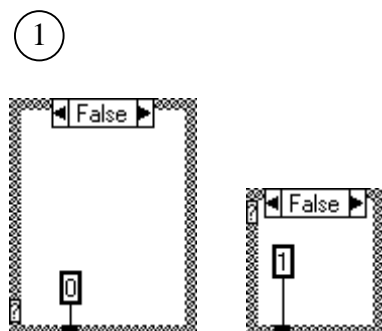
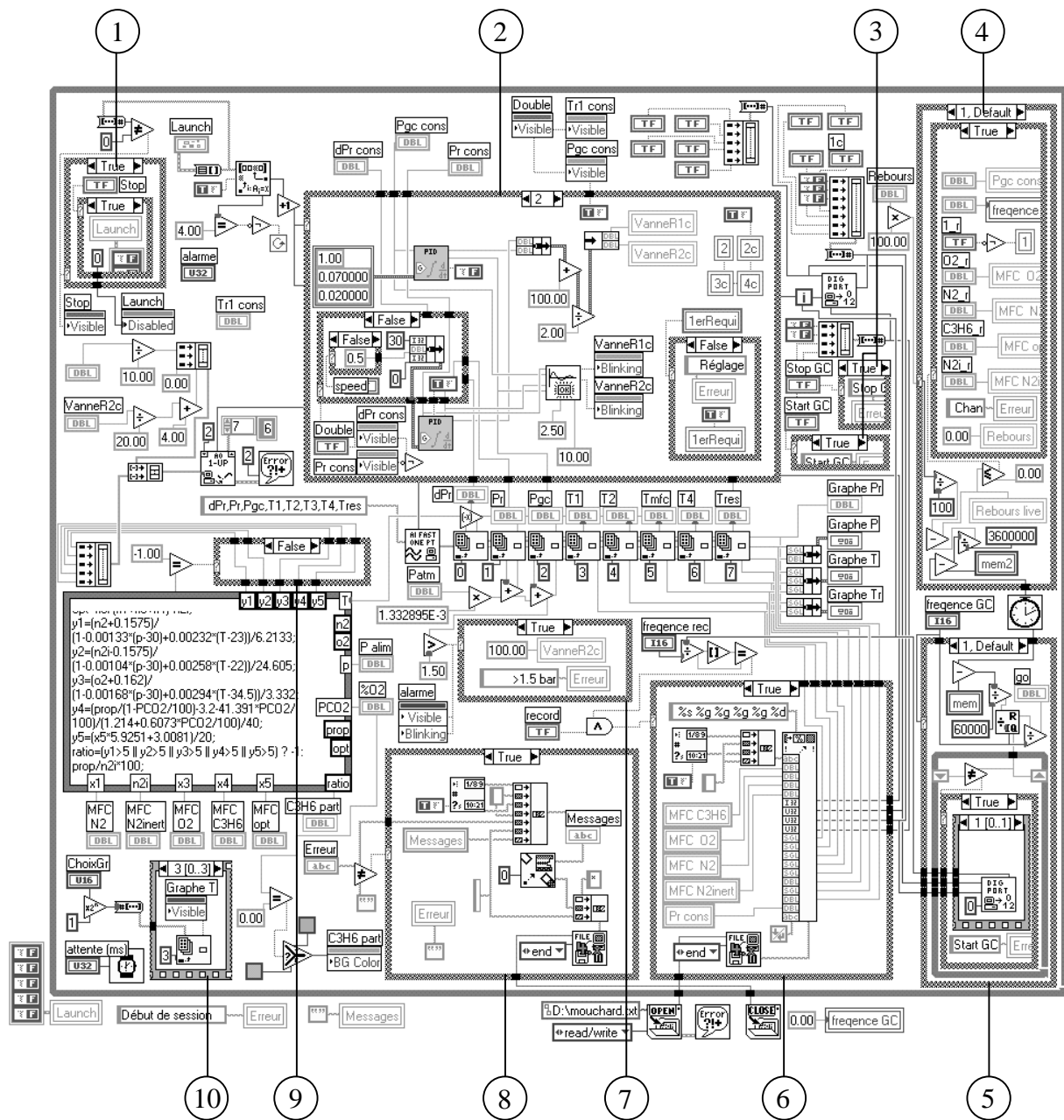
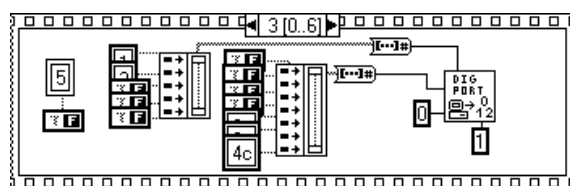
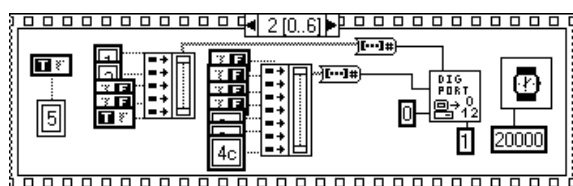
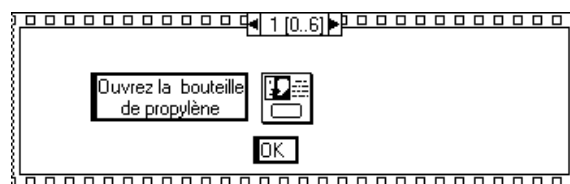
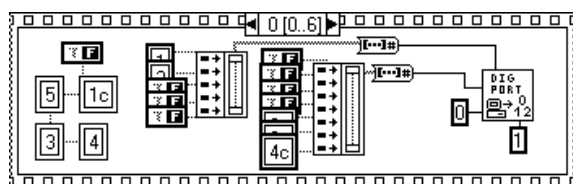
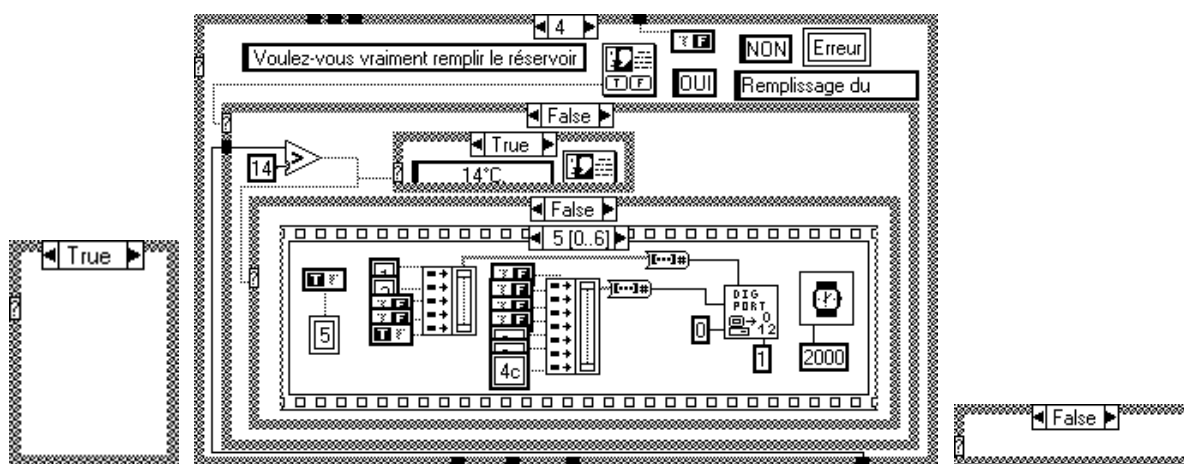
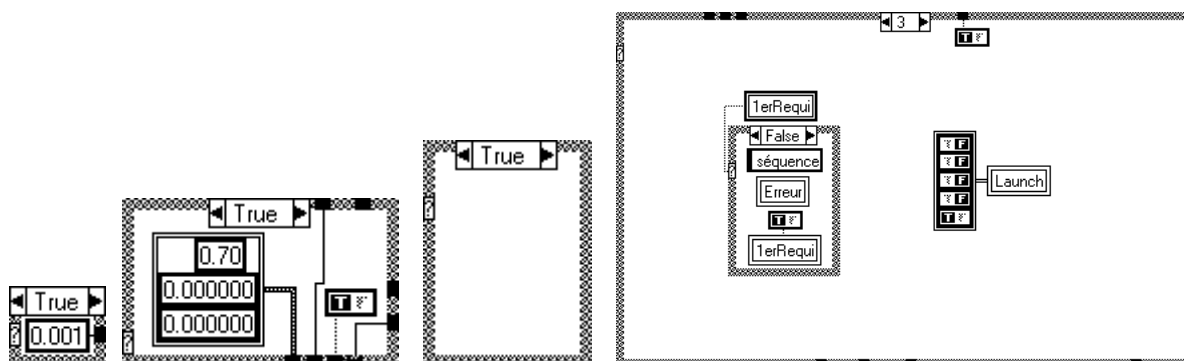
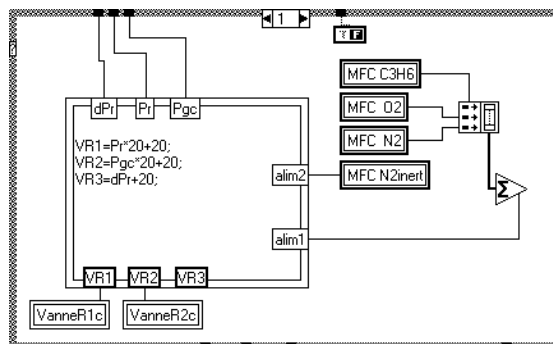
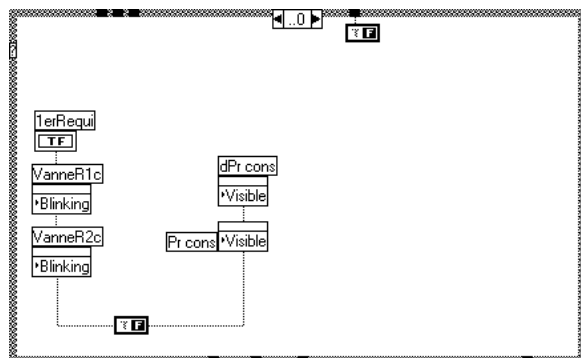


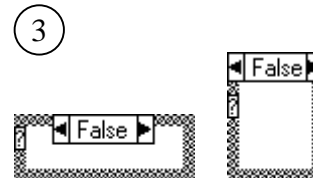
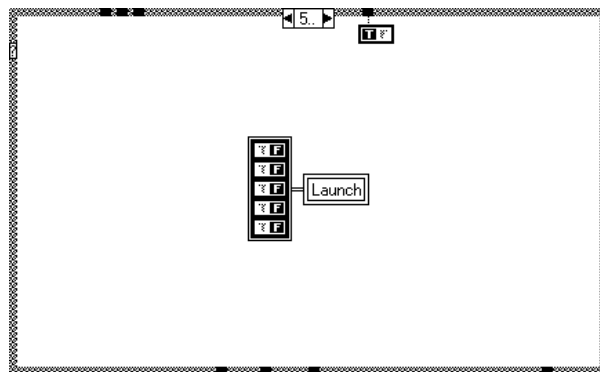
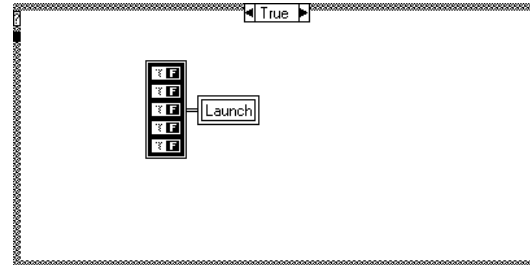
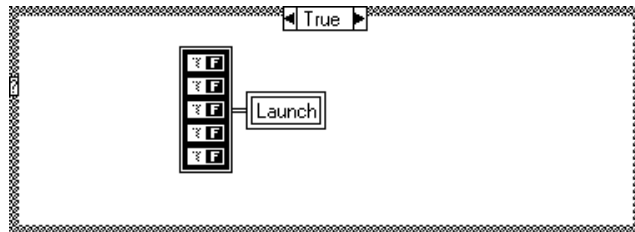
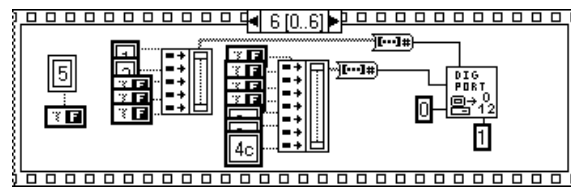
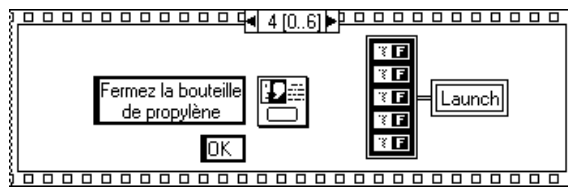
Figure 14-5 : courbe de calibrage du propène sur le TCD (régression linéaire sur les points), $p_{\text{GC}}=1.4$ bar, $T_{\text{boucle}}\cong 100^\circ\text{C}$

14.1.4 Programme LabView®

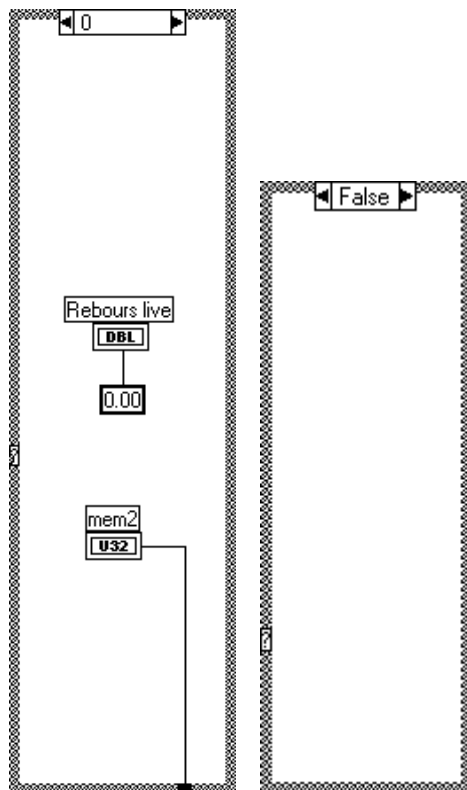


2

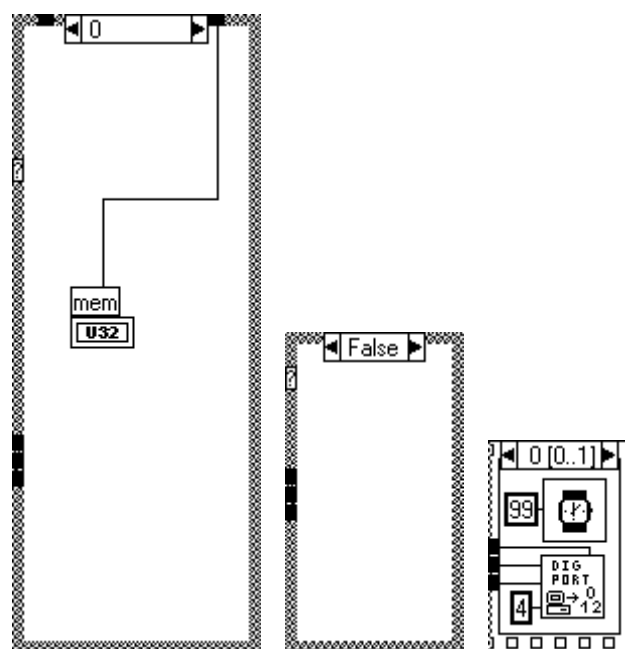




4



5



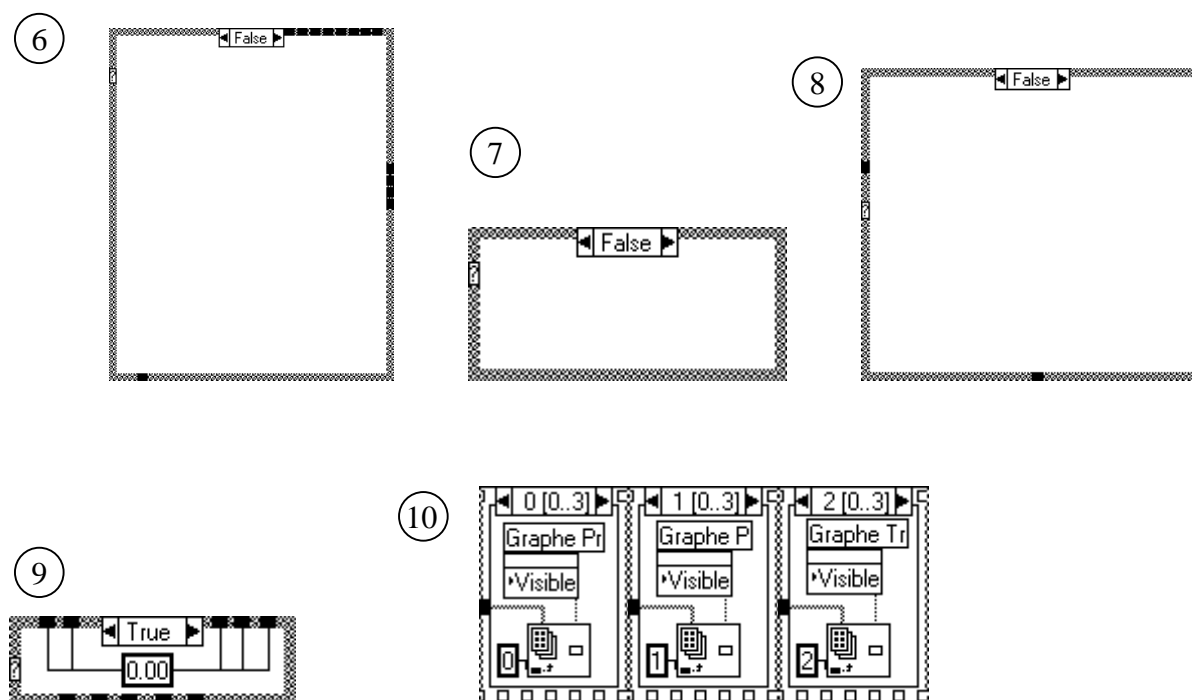


Figure 14-6 : Programme LabView® 5.0 développé pour le contrôle de l'installation par ordinateur

14.2 Oxydation partielle du propène

14.2.1 Matériaux, produits et gaz utilisés

Produit/gaz	Fournisseur	Type/référence
Propène	Carbagas, Lausanne	Pureté 24 (>99.4%)
Oxygène	Carbagas, Lausanne	Pureté 35 (>99.995%)
Azote	Carbagas, Lausanne	Pureté 45 (>99.995%)
Hélium	Carbagas, Lausanne	Pureté 46 (>99.996%)

14.2.2 Caractéristiques techniques des appareils

Utilisation	Appareil	Fabricant	Type
Mesure des débits	Combi-Flow Meter (MFM)	Vögtlin Instruments AG, Aesch	F1-FA-11-V
Contrôle des débits	Vannes réglables (2) & (5) de la figure 10-5 (page 168)	Rematec, H. Ernst, Romanel	Vanne Reco RC200 (807) Type RCV-1/4''-316.P11-S416-PV.ATC-3/15, corps inox 316, Presse-étoupe PTFE, Trim P11, linéaire stellite, Kvs = 0.000031
Régulation de la pression	Régulateur PID	Rematec, H. Ernst, Romanel	Minicor 55
Analyse GC	Colonne capillaire sur TCD	Supelco, Buchs	Carboxen 1010, 30 m, diamètre ext. 530 µm
	Colonne capillaire sur FID	BON Technologie, St-Prex	HP-1, Methyl Siloxane, 60 m × 320 µm × 5 µm

Liste des symboles

Bo	Nombre de Bodenstein [-]
c	Nombre de carbone [-]
C _i	Concentration du composé i [mol· m ⁻³]
C _p	Capacité calorifique molaire [J· mol ⁻¹ · K ⁻¹]
d	Diamètre [m]
D	Coefficient de diffusion [m ² s ⁻¹]
E	Energie [J]
e	Epaisseur [-]
E(t)	Fonction de distribution des temps de séjour [s ⁻¹]
F	Flux molaire surfacique [mol· m ⁻² · s ⁻¹]
F(t)	Courbe de réponse d'une fonction d'entrée échelon [-]
G	Enthalpie libre [J· mol ⁻¹]
H	Enthalpie [J· mol ⁻¹]
h	Hauteur [m]
h	Coefficient de transfert de chaleur [W·m ⁻² ·K ⁻¹]
ID	Diamètre intérieur [m]
k	Constante de Boltzmann [J/K]
k _d	Constante de vitesse de diffusion [mol ^{1/2} m ^{-1/2} s ⁻¹]
K _e	Constante d'équilibre [mol· m ⁻³ ou Pa]
Kn	Nombre de Knudsen [-]
k _r	Constante de vitesse de réaction [s ⁻¹]
L	Longueur [m]
m	Masse [kg]
\dot{n}	Flux molaire [mol· s ⁻¹]
Nu	Nombre de Nusselt [-]
OD	Diamètre extérieur [m]
p	Pression [Pa]
P	Puissance [W]

Pe	Nombre de Péclet [-]
r	Masse volumique [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
r	Rayon [m]
R	Constante de gaz parfaits (8.31441) [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Re	Nombre de Reynolds [-]
S	Sélectivité [-]
S	Entropie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
SSA	Surface spécifique [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
T	Température [$^{\circ}\text{C}$ ou K]
t	Temps [s]
\bar{t}	Temps de séjour moyen [s]
u	Vitesse débitante [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
\dot{V}	Débit volumique [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
X	Conversion [-]
y	Fraction molaire gazeuse [-]
Y	Rendement [-]
z	Coordonnée axiale [m]

Symboles grecques

ε	Porosité [-]
γ	Facteur d'expansion du gaz [-]
λ	Conductivité thermique du gaz [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
λ	Libre parcours moyen [m]
μ	Viscosité [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
n_i	Coefficient stœchiométrique du composé i [-]
σ	Section efficace [m^2]
τ	Temps de passage [s]
τ_d	Temps caractéristique de diffusion [s]

Indices et exposants

0	Initial
a	Activation
ax	Axial
cat	Catalyseur
d	Diffusion

D	Dérivatif
eq	Equivalent
equ	Equilibre
f	Filament ou formation
I	Intégrateur
m	Moléculaire ou membrane
mem	Membrane
r	Réaction
r-1	Réaction en retour
tot	Total

Abbreviations

ASF	« Alumina Silica Fibre »
DTS	Distribution des temps de séjour
FID	« Flame Ionisation Detector »
GC	Chromatographe en phase gazeuse
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
PID	Proportionnel – intégrateur – différentiel
PO	Oxyde de propylène
STP	« Standard Temperature and Pressure »
TCD	« Temperature Conductivity Detector »
TPO	« Temperature Programmed Oxidation »
TPR	« Temperature Programmed Reduction »
Zone I	Zone cylindrique centrale du réacteur membranaire
Zone II	Zone annulaire extérieure du réacteur membranaire

CURRICULUM VITAE

Olivier Wolfrath

Né le 11 décembre 1972 à la Chaux-de-Fonds, Neuchâtel, CH

Nationalité suisse

FORMATION

- 06.1997-04.2001 : Doctorat ès sciences techniques au Laboratoire de génie de la réaction chimique de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne sous la direction du Prof. A. Renken.
- 1991-1993 & 1994-1997 : Diplôme d'ingénieur chimiste de l'EPFL, option Génie chimique avancé
Prix d'Excellence en chimie (Ciba SC).
- 1988-1991 : Baccalauréat scientifique au Gymnase Cantonal de Neuchâtel,
Prix de géométrie descriptive, mention bien.

EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES DURANT LES ETUDES

- Co-supervision du travail de diplôme de C. Passaplan, 10.2000-03.2001
- Assistanat dans le cadre de projets pratiques d'étudiants, DC, 1997-2001
- Stage pratique dans l'industrie (Ciba-Geigy, Monthey), 10-12.1993

PUBLICATIONS

O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Novel Membrane Reactor with Filamentous Catalytic Bed for Propane Dehydrogenation, *Ind. & Eng. Chem. Research*, accepted

O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Filamentous Catalytic Beds for the Design of a Membrane Micro-reactor: Propane Dehydrogenation as a case study, *Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology*, 27-30 mai 2001, Strasbourg, F

PRESENTATIONS ORALES

O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Novel Reactor Design for Propane Dehydrogenation over Fibrous Catalyst, *AIChE 2000 Annual Meeting*, Los Angeles, CA, USA

O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Filamentous Catalytic Beds for the Design of a Membrane Micro-reactor: Propane Dehydrogenation as a case study, *5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)*, 27-30 mai 2001, Strasbourg, F

BREVET

O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, EPFL, Lausanne & Sulzer Chemtech AG, Winterthur, “Festbett, das in einem rohrförmigen Reaktorteil angeordnet ist”, Brevet européen, P.7041